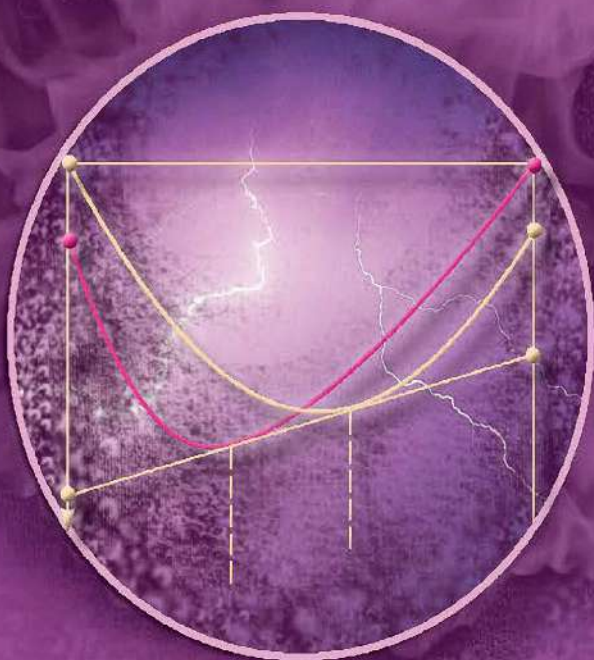


УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



1

ТЕОРИЯ

УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1

ТЕОРИЯ

5-е издание,
переработанное и дополненное
(электронное)

Рекомендовано

Федеральным учебно-методическим объединением
в системе высшего образования по укрупненной группе
специальностей и направлений подготовки 04.00.00 Химия
в качестве учебника для обучающихся по основным
образовательным программам высшего образования уровня
бакалавриат и специалитет по направлению подготовки
04.03.01 и специальности 04.05.01



Москва
Лаборатория знаний
2019

УДК 544
ББК 24.5я73
О-75

Серия основана в 2009 г.

Авторы:

профессор, доктор физ.-мат. наук В. В. Еремин;
профессор, доктор хим. наук С. И. Каргов;
профессор, доктор хим. наук И. А. Успенская;
профессор, доктор физ.-мат. наук Н. Е. Кузьменко;
академик РАН, профессор, доктор хим. наук В. В. Лунин

Основы физической химии [Электронный ресурс] :
О-75 учебник : в 2 ч. Ч. 1 : Теория / В. В. Еремин [и др.]. —
5-е изд., перераб. и доп. (эл.). — Электрон. текстовые дан.
(1 файл pdf : 351 с.). — М. : Лаборатория знаний, 2019. —
(Учебник для высшей школы). — Систем. требования:
Adobe Reader XI ; экран 10".

ISBN 978-5-00101-634-2 (Ч. 1)

ISBN 978-5-00101-633-5

В учебнике, написанном преподавателями химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, изложены современные теоретические основы химической термодинамики и химической кинетики, рассмотрены их практические приложения. По сравнению с предыдущим новое издание существенно переработано и дополнено. Книга состоит из двух частей: в первой — теория, во второй — вопросы и задачи, примеры контрольных работ, таблицы физико-химических данных, основные физико-химические формулы, а также необходимый математический минимум и другие полезные приложения. Ко всем задачам даны ответы или указания к решению.

Для студентов и преподавателей университетов и технических вузов, а также профильных химических школ.

УДК 544
ББК 24.5я73

Деривативное электронное издание на основе печатного аналога: Основы физической химии : учебник : в 2 ч. Ч. 1 : Теория / В. В. Еремин [и др.]. — 5-е изд., перераб. и доп. — М. : Лаборатория знаний, 2019. — 348 с. : ил. — (Учебник для высшей школы). — ISBN 978-5-00101-160-6 (Ч. 1); ISBN 978-5-00101-159-0.

ISBN 978-5-00101-634-2 (Ч. 1)
ISBN 978-5-00101-633-5

© Лаборатория знаний, 2015

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЯТОМУ ИЗДАНИЮ

Физическая химия — фундамент современной химической науки, необходимый для понимания ее законов и описания строения, структуры, многообразия превращений химических веществ. Именно физическая химия объясняет, почему и по каким механизмам протекают химические реакции.

Предлагаемый вниманию читателей учебник по физической химии предназначен для студентов и преподавателей университетов и вузов химического направления. Он обобщает многолетний опыт преподавания физической химии студентам естественно-научных факультетов Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Учебник состоит из двух частей. В шести главах (I–VI) изложены основные разделы курса физической химии (за исключением коллоидной химии и строения молекул, которые в МГУ и в большинстве других университетов имеют статус самостоятельных курсов).

Пятое издание значительно переработано и дополнено. Изменения коснулись в основном части 1 (теоретического материала). В ранних изданиях изложен только материал, необходимый для решения задач. В последующих изданиях теоретические разделы приобрели самостоятельный характер, изложение стало более строгим и логичным. Важно, что постоянно прослеживаются связи практических приложений физической химии с фундаментальными теоретическими положениями. Наибольшей переработке подверглись главы, посвященные химической термодинамике и кинетике: существенно расширены разделы, касающиеся термодинамических свойств растворов и поверхностных явлений, дано более полное описание фазовых переходов, переработаны параграфы, касающиеся катализа и кинетических теорий, добавлен параграф, посвященный кинетике реакций в конденсированных системах.

Часть 2 с задачами и вопросами почти не претерпела изменений. Для удобства преподавателей в этот же том включены теоретические вопросы для коллоквиумов и зачетов и варианты контрольных работ различного уровня сложности, что позволит использовать материал не только на химических, но и на смежных факультетах. Для большинства тем приведено по 20–30 задач различной степени сложности и по несколько примеров их решения. Во всех разделах мы стремились по возможности комбинировать расчетные и смысловые задачи. Ко всем расчетным задачам даны ответы или указания к решению.

Мы ставили задачу сделать этот учебник по возможности самодостаточным. Поэтому включили в часть 2 после задач, распределенных по главам, приложе-

ние с таблицами физико-химических данных и «математическим минимумом», необходимым для решения задач; приложение содержит также список основных физико-химических формул, который пригодится студентам для подготовки к контрольным работам, коллоквиуму или экзамену.

Для удобства навигации в учебнике в конце части I есть предметный указатель.

Мы надеемся, что этот учебник будет не только в традиционных курсах физической химии, но и в близких по содержанию курсах, например общей и неорганической химии, чему, конечно же, способствует разноплановость задач и различие их по уровню сложности.

Авторы будут признательны за любые замечания, пожелания и предложения, которые можно присылать по адресу:

119991, Москва, В-234, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет МГУ или по электронной почте:

vadim@educ.chem.msu.ru

ira@td.chem.msu.ru

kargov@phys.chem.msu.ru

nek@educ.chem.msu.ru

vvlunin@kge.msu.ru

*В. В. Еремин
И. А. Успенская
С. И. Каргов
Н. Е. Кузьменко
В. В. Лунин
Май 2018 г.*

Глава I

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика — наука, изучающая взаимные превращения теплоты и работы в равновесных системах и при переходе к равновесию. Химическая термодинамика — один из трех основных разделов физической химии, в котором термодинамический метод применяют для анализа химических и физико-химических процессов. Термодинамический метод исследования представляет собой способ изучения систем, состоящих из большого числа частиц, в рамках которого оперируют величинами, характеризующими систему в целом (например, давление, объем, температура), при различных превращениях энергии без учета внутреннего строения изучаемых тел и характера движения отдельных частиц. В отличие от строения вещества и химической кинетики, феноменологическую термодинамику можно применять, ничего не зная о молекулярном строении вещества, о скоростях и механизмах происходящих с ним превращений. Такое описание менее детально, но оно требует и значительно меньше исходных данных. Поэтому часто с помощью термодинамики удается описать сложные явления, анализ которых другими методами невозможен. Недостаток термодинамического описания заключается в том, что остается неясным вопрос о времени достижения равновесного состояния. Из-за кинетических ограничений равновесное состояние может быть не реализовано за тот реальный промежуток времени, в течение которого ведутся наблюдения за изучаемым объектом. Поэтому термодинамические прогнозы выполняются точно, если нет кинетических препятствий. Однако если при заданных условиях процесс термодинамически запрещен, то вывод о его невозможности является абсолютным, безусловным и окончательным.

Круг практических задач, решаемых с помощью термодинамических методов, очень широк. Металлургия, нефтехимия, неорганический и органический синтез, получение функциональных и конструкционных материалов, очистка лекарственных препаратов — это далеко не полный перечень тех областей, в которых используются результаты термодинамического прогноза. Термодинамические расчеты являются альтернативой дорогостоящему эксперименту, они позволяют сократить материальные и временные затраты при разработке новых материалов и технологических схем, с их помощью можно предсказать результат поведения веществ при очень высоких (или низких) температурах и давлениях, в агрессивных средах, в различных силовых полях.

Основным преимуществом термодинамики при решении прикладных задач является ее универсальность; интересующие объекты могут быть самыми разными, при этом способы прогнозирования их поведения оказываются одними и теми же.

§ 1. Основные понятия термодинамики

Объект изучения термодинамики — **термодинамическая система** — материальный объект, выделенный из внешней среды с помощью реально существующей или воображаемой граничной поверхности и способный контактировать, т. е. обмениваться энергией и (или) веществом, с другими телами. Любая термодинамическая система является моделью реального объекта, поэтому ее соответствие реальности зависит от тех приближений, которые были выбраны в рамках используемой модели. Различают следующие системы:

- *открытые*, в которых существует обмен энергией и веществом с окружающей средой;
- *закрытые*, в которых есть обмен энергией с окружением, но нет обмена веществом;
- *изолированные*, в которых нет обмена с окружением ни энергией, ни веществом.

Состояние любой термодинамической системы может быть охарактеризовано количественно с помощью **термодинамических свойств (переменных)**. Все они взаимосвязаны, и для удобства построения математического аппарата их условно делят на независимые переменные и термодинамические функции. Переменные, которые фиксированы условиями существования системы и, следовательно, не могут изменяться в пределах рассматриваемой задачи, называют *термодинамическими параметрами*. Различают переменные:

- *внешние*, которые определяются свойствами и обобщенными координатами системы в окружающей среде и зависят от контактов системы с окружением, например массы или количества компонентов \mathbf{n} ,¹⁾ напряженность электрического поля E ; число таких переменных ограничено;
- *внутренние*, которые характеризуют свойства системы, например плотность ρ , внутренняя энергия U ; в отличие от внешних переменных, число таких свойств неограниченно;
- *экстенсивные*, которые прямо пропорциональны массе системы или числу частиц, например объем V , энергия U , энтропия S , теплоемкость C ;
- *интенсивные*, которые не зависят от массы системы или числа частиц, например температура T , плотность ρ , давление p . Отношение любых двух экстенсивных параметров является интенсивным параметром, например мольный объем V_m или мольная доля x .

Особое место в химической термодинамике занимают переменные, выражающие *количественный состав* системы. В гомогенных однородных системах речь идет о химическом составе, а в гетерогенных — о химическом и фазовом составе. В закрытых системах состав может изменяться в результате химических реакций и перераспределения веществ между частями системы, в открытых — за счет переноса вещества через граничную поверхность. Чтобы охарактеризовать качественный и количественный состав системы, недостаточно указать ее элементный состав (атомы каких элементов и в каких количествах находятся в системе). Необходимо знать, из каких реальных веществ (молекул, ионов, комплексов и т. п.) состоит система. Эти вещества называют

¹⁾ \mathbf{n} — вектор состава, т. е. (n_1, \dots, n_k) .

составляющими. Выбор составляющих системы может быть не единственным, однако необходимо, чтобы

- с их помощью можно было описать любые возможные изменения в химическом составе каждой из частей системы;
- их количества удовлетворяли определенным требованиям, например условиям электронейтральности системы, материального баланса и т. п.

Составляющие и их количество могут изменяться при протекании химических реакций. Однако всегда можно выбрать некоторый минимальный набор веществ, достаточный для описания состава системы. Такие составляющие системы называют *независимыми составляющими* или *компонентами* (в качестве компонентов всегда можно выбрать химические элементы, образующие систему).

Среди термодинамических переменных выделяют *обобщенные силы* и *обобщенные координаты*. Обобщенные силы характеризуют состояние равновесия. К ним относят давление p , химический потенциал μ , электрический потенциал φ , поверхностное натяжение σ . Обобщенные силы — интенсивные параметры.

Обобщенные координаты — это величины, которые изменяются под действием соответствующих обобщенных сил. К ним относятся объем V , количество вещества n , электрический заряд e , площадь поверхности Ω . Все обобщенные координаты — экстенсивные параметры.

Набор интенсивных термодинамических свойств определяет термодинамическое состояние системы. Различают следующие **состояния** термодинамических систем:

- *равновесное*, когда все характеристики системы постоянны и в ней нет потоков вещества или энергии. При этом выделяют:

устойчивое (стабильное) состояние, при котором всякое бесконечно малое воздействие вызывает только бесконечно малое изменение состояния, а при устранении этого воздействия система возвращается в исходное состояние;

метастабильное состояние, которое отличается от устойчивого тем, что некоторые конечные воздействия вызывают конечные изменения состояния, которые не исчезают при устранении этих воздействий;

Постоянство независимых переменных является также признаком *стационарного* состояния, которое в отличие от равновесного не является термодинамическим.¹⁾

- *неравновесное (неустойчивое, лабильное)* состояние, при котором всякое бесконечно малое воздействие вызывает конечное изменение состояния системы.

Различные состояния системы проиллюстрированы на рис. 1.1.а,б. В первом случае речь идет о механической интерпретации состояний, во втором — об энергетической. Особо следует подчеркнуть, что метастабильное состояние по сути не отличается от равновесного. Судить о том, какое из них реализуется, можно только в том случае, если достоверно известно состояние с наименьшей энергией. На практике такая ситуация встречается не так уж часто, поэтому в жизни мы имеем дело с химическими объектами, находящимися чаще всего

¹⁾ Некорректно приписывать термодинамические свойства системе, в которой есть потоки.

в метастабильном состоянии. При этом все теоретические положения и заключения, справедливые для устойчивого равновесия, выполняются и в случае метастабильного состояния системы.

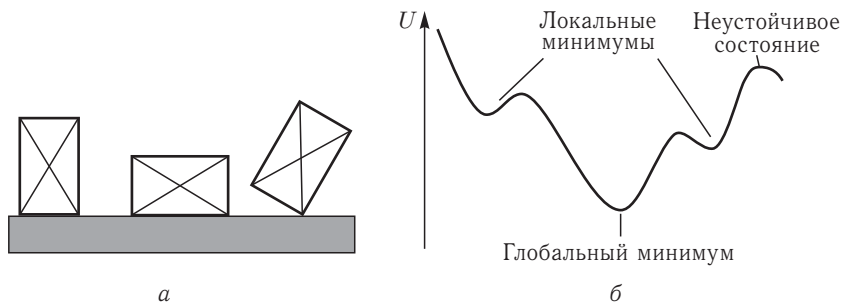


Рис. 1.1. Устойчивые и неустойчивые состояния системы: (а) механическая интерпретация, (б) энергетическая диаграмма

Любое изменение в термодинамической системе, связанное с изменением хотя бы одной из ее термодинамических переменных, называют термодинамическим **процессом**. Так как все термодинамические свойства строго определены только в равновесных состояниях, очевидно, что сформулированное определение относится только к равновесному процессу. Особенностью описания термодинамических процессов является то, что они рассматриваются не во времени, а в обобщенном пространстве независимых термодинамических переменных, т. е. характеризуются не скоростями изменения свойств, а величинами изменений. Процесс в термодинамике — это последовательность состояний системы, ведущая от одного, начального, набора термодинамических переменных к другому — конечному.

Различают следующие процессы:

- **самопроизвольные**, для осуществления которых не надо затрачивать энергию;
- **несамопроизвольные**, происходящие только при затрате энергии;
- **обратимые**, когда переход системы из одного состояния в другое и обратно может происходить через последовательность одних и тех же состояний, и после возвращения в исходное состояние в окружающей среде не остается макроскопических изменений;
- **квазистатические**, или **равновесные**, которые происходят под действием бесконечно малой разности обобщенных сил (часто квазистатические процессы отождествляют с обратимыми);
- **необратимые**, или **неравновесные**, когда в результате процесса невозможно вернуть и систему, и ее окружение к первоначальному состоянию.

В ходе процесса некоторые переменные, характеризующие состояние системы, могут быть зафиксированы. В частности, различают изотермический ($T = \text{const}$), изохорный ($V = \text{const}$), изобарный ($p = \text{const}$) и адиабатический ($Q = 0$, $\delta Q = 0$) процессы.

Термодинамические функции разделяют на

- **функции состояния**, которые зависят только от состояния системы и не зависят от пути, по которому это состояние получено;

• *функции процесса* (или *перехода*), значение которых зависит от пути, по которому происходит изменение состояния системы.

Примеры функций состояния: энергия U , энтальпия H , энергия Гельмгольца F , энергия Гиббса G , энтропия S . Термодинамические переменные — объем V , давление p , температуру T — также можно считать функциями состояния, так как они однозначно характеризуют состояние системы. К функциям процесса относятся теплота Q и работа W .

Функции состояния характеризуются следующими свойствами:

• бесконечно малое изменение функции f является полным дифференциалом (обозначается df);

• изменение функции при переходе из состояния 1 в состояние 2 определяется только этими состояниями: $\int_1^2 df = f_2 - f_1$;

• в результате любого циклического процесса функция состояния не изменяется: $\oint df = 0$.

Существует несколько способов аксиоматического построения термодинамики. В настоящем издании мы исходим из того, что выводы и соотношения термодинамики можно сформулировать на основе двух постулатов (исходных положений) и трех законов (начал) термодинамики.

Первое исходное положение, или основной постулат термодинамики:

любая изолированная система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно не может из него выйти.

Это положение ограничивает размер систем, которые описывает классическая термодинамика. Для описания систем галактического размера из-за наличия дальнедействующих гравитационных сил приходится использовать особые подходы. Для микроскопических систем с малым числом частиц величины свойств могут оказаться сопоставимыми с размерами *флуктуаций*, в этом случае соотношения классической термодинамики также использовать нельзя. В статистической физике показано, что относительная величина флуктуаций термодинамических величин имеет порядок $1/\sqrt{N}$, где N — число частиц в системе. Если считать, что относительные значения свойства (например, концентрации) меньше 10^{-9} невозможно обнаружить экспериментально, то нижний предел для числа частиц в термодинамической системе составляет 10^{18} .

Самопроизвольный переход системы из неравновесного состояния в равновесное называют *релаксацией*. В основном постулате термодинамики ничего не говорится о времени релаксации, но утверждается, что равновесное состояние системы будет обязательно достигнуто, хотя длительность такого процесса никак не определена. В классической равновесной термодинамике **вообще нет времени**, но это отнюдь не означает, что при выводе термодинамических соотношений не используются никакие сведения о кинетике процесса. Дело в том, что кинетические условия присутствуют в любой термодинамической задаче уже на уровне формулировки основных понятий. Так, характеризуя систему как изолированную, мы по умолчанию предполагаем бесконечно малые скорости релаксации в большой системе, включающей интересующую нас систему и окружение, и наоборот, очень высокие скорости релаксации по всем переменным во внешней среде, чтобы обеспечить постоянство ее характеристик вдоль всей граничной поверхности.

Чтобы использовать термодинамику для анализа реальных процессов, необходимо выработать некоторые практические критерии, по которым можно было бы судить о завершенности процесса, т. е. достижении равновесного состояния. Состояние системы можно считать равновесным, если текущее значение переменной отличается от равновесного значения на величину, меньшую, чем ошибка, с которой эта переменная измеряется. Релаксационный процесс можно считать закончившимся, если наблюдаемое свойство системы остается неизменным в течение времени, сопоставимого со временем релаксации по этой переменной. Так как в системе одновременно могут протекать несколько процессов, при рассмотрении условий достижения равновесия надо сопоставлять времена релаксации по разным переменным. Очень часто неравновесная в целом система оказывается равновесной по отношению к процессам с малыми временами релаксации, и их термодинамическое описание оказывается вполне корректным. Примерами таких систем являются, например, равновесные химические реакции, протекающие в физически неравновесных средах: реакции при сгорании топлива в ракетных двигателях, реакции в турбулентных потоках жидкости, биохимические реакции в живых организмах и т. п.

Второе исходное положение, или нулевой закон термодинамики, описывает свойства систем, находящихся в состоянии теплового равновесия:

если система А находится в тепловом равновесии с системой В, а та, в свою очередь, находится в равновесии с системой С, то системы А и С также находятся в тепловом равновесии.

На основе второго постулата вводится понятие *температуры* как особой интенсивной переменной, характеризующей состояние теплового равновесия. Системы, находящиеся в тепловом равновесии, имеют одинаковую температуру. Таким образом, нулевой закон — это постулат о существовании температуры. Транзитивностью обладает не только тепловое, но и любое другое равновесие (механическое, диффузионное и т. п.), но в термодинамике постулируется только термическое равновесие, а выравнивание всех остальных интенсивных переменных на граничной (или контрольной) поверхности является следствием этого постулата и второго закона термодинамики.

Каждый из законов термодинамики имеет несколько эквивалентных формулировок. Первый закон, по сути, представляет собой закон сохранения энергии, он вводит функцию состояния — внутреннюю энергию — и указывает способы ее изменения (и измерения). Первый закон ограничивает круг процессов, осуществление которых возможно в принципе, но он ничего не говорит о том, какие из этих процессов протекают самопроизвольно и что представляет собой конечное состояние системы. Ответ на этот вопрос дает второй закон, который постулирует существование функции состояния — энтропии, по изменению которой можно судить о направлении процесса и его результате. Третий закон определяет численное значение энтропии при 0 К и тем самым указывает естественный уровень ее отсчета.

Современная формулировка первого закона термодинамики предложена Г. Гельмгольцем в 1847 г., но в скрытой форме она содержалась уже в работах Р. Майера (1841 г.) и Дж. Джоуля (1843 г.). Второй закон термодинамики и понятие энтропии были сформулированы в работах Р. Клаузиуса (1850 г.). Абсолютная шкала температур (T) была введена В. Томсоном (Кельвином) (1848 г.), который в 1851 г. сформулировал второй закон независимо от Р. Кла-

узиуса. Но основы для формулировки второго закона были заложены еще раньше в работе С. Карно (1824 г.). М. Планк, опираясь на тепловую теорему В. Г. Нернста, сформулировал третий закон термодинамики, теоретическое обоснование которого было предложено Л. Больцманом.

Сложная, на первый взгляд, иерархическая структура понятий и определений, принятых в термодинамике, оказывается вполне понятной и логичной, если посмотреть, как она работает, например, при решении основной задачи химии — предсказании результата превращения взятых в определенных количествах исходных веществ, помещенных в заданные условия.

Любая интересующая нас система — некоторый «черный ящик», судить о том, что там происходит, можно, зная количества теплоты, вещества и работу, которыми система обменивается с окружением через граничную поверхность. Существование однозначной связи между равновесными внутренними свойствами системы и внешними свойствами окружения — следствие постулатов термодинамики. Наличие такой связи позволяет нам по заданным внешним переменным, которые поддаются контролю, рассчитать интересующие внутренние свойства. А это уже серьезный шаг в направлении ответа на поставленный вопрос, если определить, какие из многочисленных внутренних свойств наиболее информативны. Из всего многообразия внутренних свойств одним из самых важных для химии, пожалуй, является энтропия, так как именно по ее изменению можно судить о том, в каком направлении пойдет реакция в изолированной системе и какова глубина ее протекания (т. е. что представляет собой равновесная смесь). Химическая реакция есть результат обмена компонентами между составляющими веществами, поэтому на этом этапе возникает необходимость в получении сведений об абсолютных значениях энтропии всех веществ, которые могут образоваться в результате комбинации этих компонентов. Приборов, которые измеряли бы энтропию, не существует, значит, придется прибегнуть к соотношениям, которые устанавливали бы связь между энтропией и пропорциональными ей измеримыми свойствами. По сути, математический аппарат термодинамики, все соотношения в частных производных, с которыми приходится сталкиваться в этом курсе, ориентированы на то, чтобы можно было самым простым и доступным способом получить информацию о важных для практики, но неизмеримых свойствах системы.

§ 2. Уравнения состояния

Из постулатов термодинамики следует, что при равновесии внутренние переменные термодинамической системы являются функциями внешних переменных и температуры. Например, если система содержит K компонентов, занимает объем V и имеет температуру T , то при равновесии любые термодинамические характеристики этой смеси, такие как количества и концентрации образовавшихся соединений, число фаз, давление, теплоемкость, коэффициент термического расширения и др., являются функциями не более чем $(K + 2)$ независимых переменных. Если же система закрытая, т. е. не может обмениваться веществом с окружением, то для описания ее свойств достаточно двух независимых переменных. Отсюда следует вывод о существовании **уравнения состояния** термодинамической системы, связывающего равновесные внутрен-

ние переменные с внешними переменными и температурой или внутренней энергией. В общем случае уравнение состояния имеет вид

$$f(a, b, T) = 0 \text{ или } a = a(b, T), \quad (2.1)$$

где a — набор внутренних параметров, b — совокупность внешних параметров, T — температура. Если внутренним параметром является давление p , а внешним — объем V , то уравнение состояния

$$p = p(V, n, T) \quad (2.2.a)$$

называют *термическим*. Если внутренним параметром является энергия, а внешним — объем, то уравнение состояния

$$U = U(V, n, T) \quad (2.2.b)$$

называют *калорическим*.

Количество независимых уравнений состояния равняется *вариантности* системы, т. е. числу независимых переменных, достаточных для описания термодинамического состояния равновесной системы (оно на единицу больше числа внешних переменных).

В случае закрытой системы в отсутствие внешних полей и поверхностных эффектов число внешних переменных равно 1 (V), соответственно, число уравнений состояния равно 2. Если открытая система содержит K компонентов

и ее объем может изменяться, то число внешних переменных составляет $K + 1$, а число уравнений состояния равно $K + 2$.

Если известны термическое и калорическое уравнения состояния, то аппарат термодинамики позволяет определить все термодинамические свойства системы, т. е. получить ее полное термодинамическое описание, а значит, оценить результат любых процессов в этой системе. Сами уравнения состояния нельзя вывести методами классической термодинамики, но их можно опре-

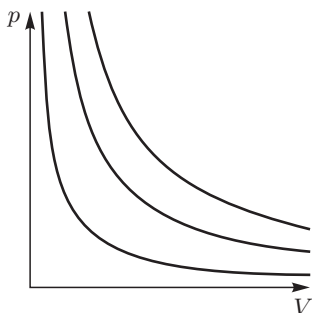


Рис. 2.1. Изотермы идеального газа

делить экспериментально. В главе 4 будет показано, как некоторые термические уравнения состояния выводятся с использованием представлений и методов статистической физики.

Самое простое уравнение состояния имеет идеальный газ — совокупность частиц точечного размера с нулевой потенциальной энергией взаимодействия:

$$pV = nRT, \quad (2.3.a)$$

где R — универсальная газовая постоянная¹⁾, или

$$pV_m = RT, \quad (2.3.b)$$

где $V_m = V/n$ — мольный объем газа (см. рис. 2.1).

¹⁾ $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 1,987 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Реальные газы лишь приближенно описываются уравнением состояния идеального газа. При высоких давлениях и низких температурах (особенно когда газ близок к конденсации) отклонения от идеального поведения становятся значительными.

Удобной мерой неидеальности является **фактор сжимаемости** $Z = pV_m/RT$, для идеального газа $Z = 1$ при любых условиях. На рис. 2.2 представлены факторы сжимаемости некоторых реальных газов как функции давления при 298 К (пунктир соответствует идеальному газу). Из рисунка видно, что при высоких давлениях для всех газов $Z > 1$, т. е. их труднее сжать, чем идеальный газ, поскольку в этой области между частицами преобладают силы отталкивания. При низких давлениях для некоторых газов $Z < 1$, что объясняется преобладанием межмолекулярного притяжения. При $p \rightarrow 0$ эффект межмолекулярного взаимодействия исчезает, потому что длина свободного пробега молекул становится много больше расстояния между частицами, и для всех газов $Z \rightarrow 1$, т. е. в этих условиях все газы ведут себя почти идеально.

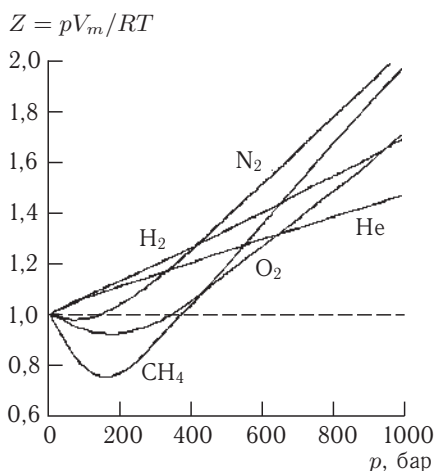


Рис. 2.2. Зависимость фактора сжимаемости некоторых газов от давления при 298 К

Для описания реальных газов используют более сложные уравнения состояния, в которых межмолекулярные взаимодействия учитывают с помощью эмпирических параметров, индивидуальных для каждого газа. Все эти уравнения должны удовлетворять термодинамическим условиям устойчивости¹⁾ в критической точке:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (2.4)$$

и переходить в уравнение состояния идеального газа при $p \rightarrow 0$.

Двухпараметрические кубические уравнения состояний

Наиболее известным уравнением, описывающим одновременно свойства и газа, и жидкости, является уравнение Ван-дер-Ваальса, предложенное им в 1873 г.

¹⁾ Вывод условий устойчивости приведен в § 5.

в диссертации «О непрерывности газообразных и жидких состояний»:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (2.5.a)$$

или

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right) V_m^2 + \left(\frac{a}{p}\right) V_m - \frac{ab}{p} = 0, \quad (2.5.б)$$

где a и b — константы, учитывающие действие сил притяжения и отталкивания между молекулами. Параметр b называют эффективным молекулярным объемом, он приблизительно равен учетверенному собственному объему молекул.

Уравнение (2.5) — кубическое и, следовательно, имеет или три действительных, или один действительный и два мнимых корня. При наличии трех действительных корней средний корень физического смысла не имеет, поскольку находится на участке кривой, соответствующем условию термодинамической неустойчивости системы

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0.$$

Значение меньшего корня уравнения (2.5) принимают за удельный объем жидкой фазы (точка 1 на рис. 2.3.б), большего — за объем пара (точка 2

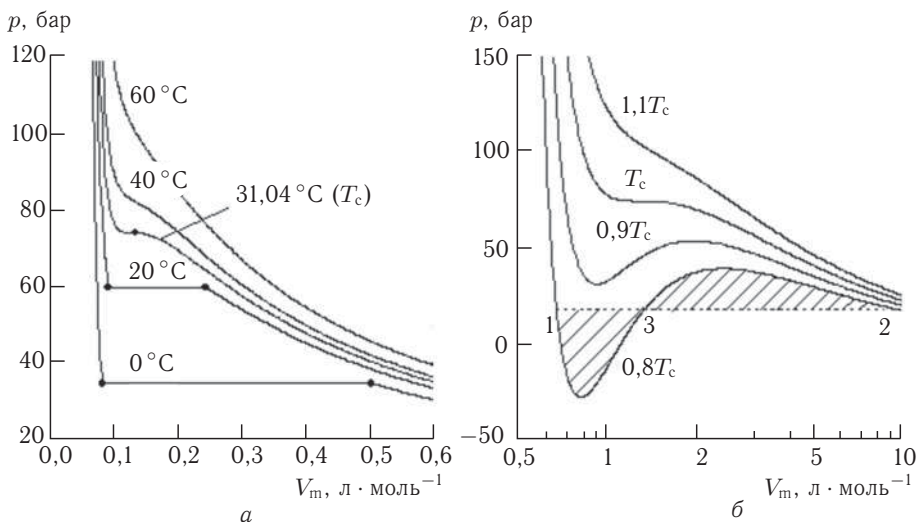


Рис. 2.3. Изотермы CO_2 : (а) экспериментальные; (б) рассчитанные по уравнению Ван-дер-Ваальса

на рис. 2.3.б); соединяющий их горизонтальный отрезок отвечает состоянию, когда жидкость и пар находятся в равновесии. Соответствующее значение p называют *давлением насыщенного пара* жидкости при данной температуре.¹⁾ Горизонтальный отрезок отсекает на расчетной волнообразной изотерме Ван-дер-Ваальса два участка одинаковой площади (*построение Максвелла*), отмеченные штриховкой на рис. 2.3.б. Любая точка на этом отрезке отображает

¹⁾ Далее в тексте оно будет обозначено как p^s , чтобы не путать с обычным давлением.

состояние гетерогенной смеси при заданной температуре. Отношение количеств равновесных жидкости и пара в каждой точке обратно пропорционально отношению длин отсекаемых ею отрезков (*правило рычага*). При повышении температуры длина горизонтальных участков уменьшается, и при *критической температуре* T_c на изотерме наблюдается точка перегиба — *критическая точка*. Она характеризуется *критической температурой* T_c , *критическим давлением* p_c и *критическим молярным объемом* V_c .¹⁾ В этой точке исчезает граница раздела между жидкостью и газом, образуется состояние, называемое *флюидом*. Одной из его особенностей является наличие *опалесценции*. Если медленно охлаждать газ, имеющий критическую плотность, то он приобретает голубоватый оттенок, интенсивность которого увеличивается по мере приближения к критической точке. При наличии критической точки переход от паровой фазы к жидкой может происходить со скачкообразным изменением свойств (*a-b'-c'-d* на рис. 2.4.a) и непрерывно (*a-b-c-d* на рис. 2.4.a).

В настоящее время технологии с использованием сверхкритических флюидов активно внедряются в крупномасштабное промышленное производство. Области их применения весьма широки: от сухой чистки белья до удаления загрязнений с поверхности металлов, от пищевой и парфюмерной промышленности до фармацевтики, от синтеза полимеров до получения мелкодисперсных порошков. Самыми распространенными сверхкритическими флюидами являются углекислый газ, пропан и вода. Преимущество углекислого газа — его нетоксичность и дешевизна; он легко доступен, имеет приемлемые для практики параметры критического состояния ($T_c = 31^\circ\text{C}$, $p_c = 7,38$ МПа) и не оказывает пагубного воздействия на окружающую среду. Обычно углекислый газ используют при получении малотоннажных дорогостоящих веществ (например, при экстракции кофеина или хмеля), в то время как пропан применяют при производстве крупнотоннажной и относительно дешевой продукции; воду, как правило, используют для проведения процессов в высокополярных средах.

Кривая, которая соединяет критическую точку и точки, отвечающие действительным корням уравнения (2.5), получила название *бинодаль* (рис. 2.4.б). Она ограничивает область абсолютной устойчивости паровой и жидкой фаз. Линия, соединяющая критическую точку и точки экстремумов на изотермах Ван-дер-Ваальса, называется *спинодалью*.²⁾ В области внутри нее находятся состояния, которые не реализуются в действительности, так как противоречат термодинамическому условию устойчивости системы. Область между *бинодалью* и *спинодалью* отвечает *метастабильным* состояниям системы. Координаты критической точки изотермы реальных газов можно определить, воспользовавшись признаком точки перегиба

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T=T_c} = 0, \end{array} \right. \quad (2.6.a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T=T_c} = 0, \end{array} \right. \quad (2.6.b)$$

¹⁾ Критические константы некоторых газов приведены в приложении III (табл. П-2, ч. 2).

²⁾ К понятию спинодали мы будем обращаться далее при формулировке условий термодинамической устойчивости системы.

Эти уравнения позволяют связать индивидуальные постоянные уравнения с критическими параметрами газа (см. ч. 2, Пример 2-3 и табл. П-1 в приложении III). Так, в случае уравнения Ван-дер-Ваальса

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c}, \quad b = \frac{RT_c}{8p_c}. \quad (2.7)$$

Некоторые двухпараметрические уравнения состояния — аналоги уравнения Ван-дер-Ваальса — приведены в табл. 2.1. Большинство из них представляет скорее исторический, нежели практический интерес. В настоящее время при описании паро-жидкостных равновесий наибольшее признание среди кубических уравнений состояния получили *уравнения Редлиха–Квонга* (2.8.а) и *Пенга–Робинсона* (2.8.б):

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{0.5} V_m (V_m + b)}, \quad (2.8.а)$$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m (V_m + b) + b(V_m - b)}. \quad (2.8.б)$$

Оба эти уравнения можно записать в виде

$$\left(p + \frac{aT^k}{V_m^2 + uV_m + wb^2} \right) (V_m - b) = RT. \quad (2.8.в)$$

Нетрудно заметить, что при $u = w = k = 0$ это уравнение можно привести к виду уравнения Ван-дер-Ваальса, при $u = 1, w = 0, k = -0,5$ — записать в форме (2.8.а), при $u = 2, w = -1, k = 0$ — в виде (2.8.б). Параметры a и b этих

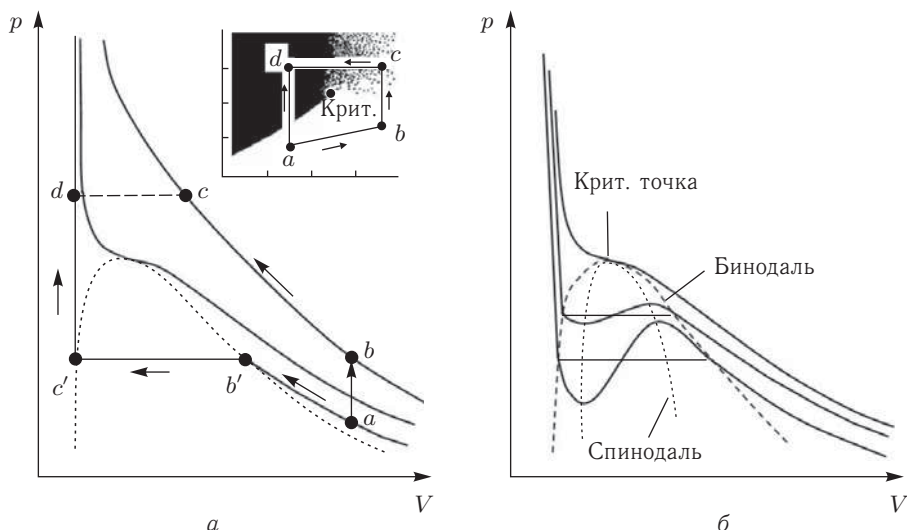


Рис. 2.4. Изотермы Ван-дер-Ваальса, гомогенный и гетерогенный переход между двумя фазами (см. текст) (а); бинодальная и спинодальная кривые (б). На врезке условно показаны три фазы (жидкость, флюид и газ) и возможные переходы между ними

уравнений можно выразить через критические константы, используя условия (2.6). В случае уравнения Редлиха–Квонга:

$$a = \frac{A \cdot R^2 T_c^{2.5}}{p_c}, \text{ где } A = [9(2^{1/3} - 1)]^{-1} \approx 0,427, \quad (2.9.a)$$

$$b = \frac{B \cdot R T_c}{p_c}, \text{ где } B = \frac{2^{1/3} - 1}{3} \approx 0,087. \quad (2.9.б)$$

Для уравнения Пенга–Робинсона

$$a = \frac{A \cdot R^2 T_c^2}{p_c}, \text{ где } A \approx 0,457, \quad (2.9.в)$$

$$b = \frac{B \cdot R T_c}{p_c}, \text{ где } B \approx 0,078 \quad (2.9.г)$$

При температурах выше критической уравнение (2.5) имеет один действительный корень, и по мере повышения температуры кривые, вычисленные по уравнению Ван-дер-Ваальса, приближаются к гиперболам, соответствующим уравнению состояния идеального газа (см. рис. 2.3.а,б).

Вириальное уравнение состояния

С высокой точностью поведение любого реального газа можно описать с помощью *вириального уравнения состояния* — бесконечного ряда по степеням обратного объема, или мольной плотности:

$$p = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \dots \right) \quad (2.10.a)$$

или давления

$$V = \frac{RT}{p} (1 + B'_2 p + B'_3 p^2 + \dots), \quad (2.10.б)$$

где B_i , B'_i — i -е вириальные коэффициенты, которые зависят от природы газа и от температуры. Первый вириальный коэффициент равен 1. Так как в большинстве случаев $B_2/V \gg B_3/V^2 \gg \dots$, при описании экспериментальных данных часто ограничиваются вторым вириальным коэффициентом. Полученное при этом уравнение принято называть *B-усеченным вириальным уравнением состояния*. Обычно его записывают в виде

$$Z = 1 + \frac{B_2 p}{RT}. \quad (2.11)$$

Уравнение (2.11) не следует использовать при плотностях, превышающих половину от значения соответствующего свойства в критической точке ($\rho_c/2$). При низких температурах $B_2 < 0$, с ростом температуры его значение проходит через ноль, затем становится положительным, достигает максимума и далее очень медленно убывает. При высоких температурах B_2 и все последующие вириальные коэффициенты стремятся к нулю (рис. 2.5). Температура, при которой $B_2 = 0$, называется *температурой Бойля*. При этой температуре фактор сжимаемости реального газа равен 1 при любых давлениях. Значения вторых

Таблица 2.1. Некоторые уравнения состояния реальных газов

Уравнение	Обычная форма	Приведенная форма	p_c	T_c	V_c	Z_c
Ван-дер-Ваальса (1873)	$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$	$\frac{a}{27b^2}$	$\frac{8a}{27bR}$	$3b$	$\frac{3}{8} = 0,375$
Дитеричи (1898)	$p = \frac{RT}{V - b} \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right)$	$p_r = \frac{T_r e^{2-2/T_r V_r}}{2V_r - 1}$	$\frac{a}{4e^2 b^2}$	$\frac{a}{4Rb}$	$2b$	$\frac{2}{e^2} = 0,271$
Бергло (1900)	$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{TV^2}$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{T_r V_r^2}$	$\frac{1}{12} \left(\frac{2aR}{3b^3}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{2}{3} \left(\frac{2a}{3bR}\right)^{\frac{1}{2}}$	$3b$	$\frac{3}{8} = 0,375$
Битти-Бриджмена (1927)	$p = \frac{(1 - \gamma) RT (V + \beta) - \alpha}{V^2},$ где $\alpha = a_0 \left(1 + \frac{a}{V}\right), \beta = b_0 \left(1 - \frac{b}{V}\right),$ $\gamma = \frac{c_0}{VT^3}$					
Вириальное (1901) (Камерлинг-Оннес)	$p = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \dots\right)$					

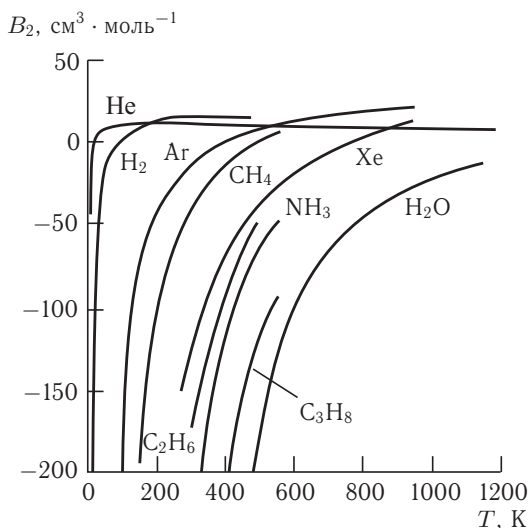


Рис. 2.5. Зависимости второго вириального коэффициента некоторых газов от температуры

вириальных коэффициентов некоторых газов при разных температурах приведены в приложении III (см. ч. 2, табл. П-3).

Область применения вириального уравнения определяется сходимостью ряда. При высоких давлениях, в критической области, для жидкости оно расходится. Поэтому обычно это уравнение используют в области умеренных давлений. Однако при сильно выраженной неидеальности пара, при наличии ассоциации или химических взаимодействий между молекулами газовой фазы, вириальное разложение может расходиться даже при невысоких давлениях. Как видно из рис. 2.6, изотермы вириального уравнения отличаются от S-образных изотерм кубических уравнений состояния, поэтому даже при большом количестве членов вириальные уравнения не могут описывать равновесие жидкость–пар в условиях, близких к критическим.

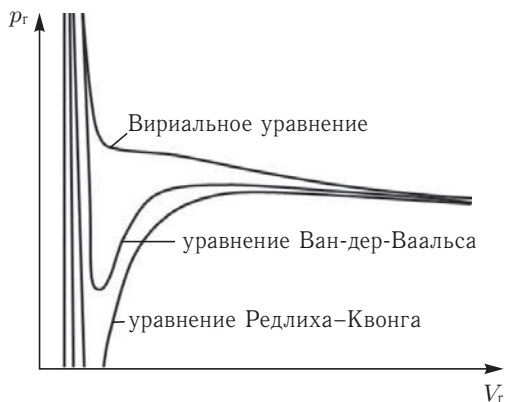


Рис. 2.6. Изотермы разных уравнений состояния в приведенных переменных

Принцип соответственных состояний

Вводя безразмерные *приведенные переменные*: давление $p_r = p/p_c$, объем $V_r = V/V_c$ и температуру $T_r = T/T_c$, можно получить приведенное уравнение реального газа,¹⁾ которое не содержит в явном виде индивидуальных постоянных (см. ч. 2, Пример 2-3 и табл. П-1 в приложении III). Когда Ван-дер-Ваальс записал уравнение состояния через приведенные свойства, он фактически первым сформулировал закон (*принцип*) *соответственных состояний*:

если для рассматриваемых газов значения двух приведенных переменных одинаковы, должны совпадать и значения третьей приведенной переменной.

В основу этого принципа положено допущение, что свойства газов и жидкостей, которые определяются неспецифическими межмолекулярными взаимодействиями, для разных веществ одинаково связаны с критическими параметрами. Как результат, уравнения состояния различных веществ, записанные в приведенных переменных, должны совпадать. Это утверждение эквивалентно постулату о существовании общего универсального приведенного уравнения состояния:

$$F(p_r, V_r, T_r) = 0. \quad (2.12)$$

Поскольку это уравнение не содержит в явном виде индивидуальных постоянных, оно должно быть применимо к любому газу. Закон соответственных состояний является общим утверждением, не связанным с конкретным видом уравнения состояния. На практике закон соответственных состояний приближенно выполняется для однотипных веществ, что позволяет, например, использовать для реальных газов обобщенные диаграммы сжимаемости (рис. 2.7).

Доказательство теоремы о соответственных состояниях с точки зрения статистической физики приведено далее в § 16.

Термическое уравнение состояния можно определить экспериментально, изучая, например, зависимость объема фазы от температуры и давления. При этом получают величины, называемые *термическими коэффициентами*:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\beta V_0, \quad (2.13.a)$$

β — изотермический коэффициент сжимаемости,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V_0, \quad (2.13.b)$$

α — изобарный коэффициент расширения, V_0 — объем при $T = 0$ К.

К термическим коэффициентам относится также частная производная

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \gamma p, \quad (2.13.b)$$

где γ — изохорный коэффициент давления. Последнюю величину для конденсированной фазы нельзя измерить экспериментально, так как невозможно нагреть тело, чтобы не изменился его объем или объем оболочки, в которую оно

¹⁾ В приведенном виде можно записать только двухпараметрические уравнения состояния.

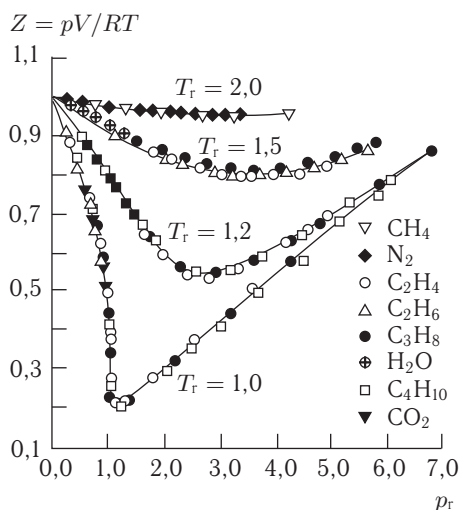


Рис. 2.7. Зависимости фактора сжимаемости некоторых газов от приведенного давления при разных приведенных температурах

помещено. Коэффициент γ можно рассчитать, используя цепное соотношение Эйлера (см. ч. 2, Приложение IV):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1, \quad (2.14)$$

откуда следует

$$\gamma = \frac{\alpha}{\beta p}. \quad (2.15)$$

Если известны термические коэффициенты, то *уравнение состояния конденсированной фазы* можно получить, интегрируя дифференциальное уравнение

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT. \quad (2.16)$$

Уравнения состояния широко используются в практике термодинамических расчетов при оптимизации условий проведения процессов дистилляции и экстракции; они необходимы химикам-технологам, специализирующимся в области процессов разделения и переработки органических веществ, сверхкритических технологий. С их помощью можно оценивать плотности жидкой и паровой фаз, давления паров, критические свойства чистых веществ и их смесей, отклонения энтальпии и энтропии от соответствующих значений свойств в состоянии идеального газа, условия парожидкостных равновесий. Пока что, к сожалению, не предложено единое уравнение состояния, которое одинаково хорошо описывало бы все интересующие практиков свойства жидкой и газовой фаз. В последние десятилетия исследовательская работа в области создания новых уравнений состояния ведется, в основном, по следующим направлениям:

- разработка многопараметрических уравнений состояния высокой точности для технологически значимых веществ и смесей, таких как вода, воздух, аммиак, диоксид углерода, легкие углеводороды и т. п.;

- уточнение параметров кубических уравнений состояния (с введением их температурной зависимости);
- разработка сложных функциональных зависимостей $f(p, V, T) = 0$ для тяжелых углеводородов и их смесей;
- создание уравнений состояния для веществ сложной химической природы, таких как полимеры, электролиты и т. п.

§ 3. Первый закон термодинамики. Термохимия

Первый закон термодинамики явился обобщением опытов Дж. Джоуля, который доказал, что для круговых процессов отношение работы и теплоты есть величина постоянная, не зависящая от способа, которым теплота превращена в работу. Первое начало термодинамики — это, фактически, закон сохранения энергии. Он утверждает, что

существует аддитивная функция состояния термодинамической системы, называемая внутренней энергией, U . Внутренняя энергия изолированной системы постоянна. В неизолированной системе она может изменяться за счет

а) совершения работы W над окружающей средой (или среды над системой);

б) обмена теплотой Q с окружающей средой.

В дифференциальной форме первый закон записывается в виде уравнения

$$dU = \delta Q + \delta W, \quad (3.1.a)$$

в интегральной

$$\Delta U = Q + W. \quad (3.1.b)$$

Символ δ в уравнении (3.1.a) отражает тот факт, что Q и W — функции перехода и их бесконечно малое изменение не является полным дифференциалом. В системе СИ размерность работы, теплоты и энергии — джоуль (Дж).

Согласно рекомендациям ИЮПАК, принято считать положительной теплоту, полученную системой, и работу, совершенную над ней, т. е. действует «эгоистический» принцип: положительно то, что *увеличивает внутреннюю энергию системы*. Мы будем придерживаться именно этой системы знаков.¹⁾

Первый закон справедлив для любых систем и процессов, но в случае открытых систем использовать его в форме уравнения (3.1.a) нельзя, так как в процессах, сопровождающихся переносом вещества от системы к окружению или обратно, наблюдаемые изменения энергии не удастся разделить на теплоту и работу. Причиной этого является тот факт, что при внесении в систему некоторого количества вещества изменяется объем системы, т. е. совершается работа расширения (сжатия), и при этом вместе с веществом поступает некоторое количество энтропии, связанной с теплотой.

Для открытых систем первый закон принято записывать в виде

$$dU = \delta Q + \delta W + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (3.2)$$

¹⁾ В настоящее время во многих изданиях придерживаются другой системы знаков: теплота считается положительной, если она *передается системе*. Напротив, работа считается положительной, если она совершается системой *над* окружающей средой.

где последняя сумма характеризует процесс обмена веществом между системой и окружением. Эту сумму условно называют «химической работой», имея в виду работу переноса вещества. Функция μ получила название «*химический потенциал*» (подробно о химическом потенциале см. § 6). Аналогичное выражение можно использовать и при описании процессов обмена или переноса вещества внутри изолированных или закрытых систем, если рассматривать последние как совокупность нескольких подсистем, открытых по отношению друг к другу.

Энергия любой системы определяется с точностью до постоянной величины. Однако практического неудобства это не вызывает, так как результатом термодинамического процесса является изменение энергии, поэтому уровень отсчета можно выбрать произвольно. В общем случае энергия системы складывается из

- кинетической энергии движения системы как целого;
- потенциальной энергии, обусловленной положением системы во внешнем силовом поле;
- внутренней энергии.

Обычно в химической термодинамике рассматриваются неподвижные системы в отсутствие внешних полей. В этом случае полная энергия системы равна ее внутренней энергии, которая является суммой

- кинетической энергии движения составляющих вещество частиц;
- энергии межмолекулярных взаимодействий (притяжения и отталкивания составляющих систему частиц);
- энергии, эквивалентной массе покоя всех частиц согласно уравнению Эйнштейна;
- энергии электромагнитного излучения.

При термодинамическом описании систем рассматривают не все виды энергии, а только некоторые из них. Так, при химической реакции не изменяется энергия взаимодействия нуклонов в ядрах, поэтому в качестве компонентов системы можно выбирать атомы химических элементов. Если же приходится учитывать ядерные превращения, то в качестве компонентов выбирают элементарные частицы. Внутренняя энергия неизменных структурных единиц принимается за условный уровень отсчета внутренней энергии и входит как константа во все термодинамические соотношения.

В отличие от внутренней энергии, *теплота и работа не являются функциями состояния*, их величины зависят от типа процесса. Работа — это упорядоченная форма передачи энергии, а теплота — неупорядоченная, связанная с хаотическим движением частиц.

Работа

Работа W — форма передачи энергии от одного тела к другому, не связанная с переносом теплоты и (или) вещества. Существуют *разные виды работы*: механическая, электрическая, магнитная, изменения поверхности и др. Бесконечно малую работу любого вида можно представить как произведение обобщенной силы P_i на изменение обобщенной координаты dX_i , например:

$$\delta W_{\text{мех}} = -pdV \text{ механическая работа (работа расширения);}$$

$$\delta W_{\text{эл}} = \varphi \cdot dq \text{ работа переноса заряда;}$$

$$\delta W_{\text{пов}} = \sigma \cdot d\Omega \text{ работа изменения площади поверхности;}$$

$$\delta W_{\text{пол}} = V \cdot H \cdot dM \text{ работа поляризации вещества;}$$

где φ — электрический потенциал, q — заряд, σ — поверхностное натяжение, Ω — площадь поверхности, H — напряженность магнитного поля, M — удельная намагниченность. Понятие «обобщенный» подразумевает, что силы и координаты могут иметь произвольные размерности, но их произведение имеет размерность энергии.

Сумму всех видов работы за исключением работы расширения называют *полезной* (немеханической) *работой*:

$$\delta W_{\text{полезн}} = \varphi dq + V H dM + \sum_i \mu_i dn_i + \quad (3.3)$$

С учетом уравнения (3.3), дифференциальное выражение первого закона можно представить в виде

$$dU = \delta Q - p dV + \delta W_{\text{полезн}} \quad (3.4)$$

Механическую работу, производимую при расширении против внешнего давления p_{ex} , рассчитывают по формуле

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ex}} dV. \quad (3.5)$$

Если процесс расширения обратим, то внешнее давление отличается от давления системы (например, газа) на бесконечно малую величину, и в формулу (3.5) можно подставлять давление самой системы, которое определяется по уравнению состояния.

В адиабатическом процессе отсутствует теплообмен с окружающей средой ($Q = 0$, $\delta Q = 0$), поэтому работа может совершаться только за счет убыли внутренней энергии: $W = \Delta U$. При обратимом адиабатическом расширении идеального газа давление и объем связаны соотношением (*уравнением адиабаты*)

$$pV^\gamma = \text{const}, \quad (3.6.a)$$

где $\gamma = C_p/C_V$, C_p и C_V — изобарная и изохорная теплоемкости (см. далее). В уравнении (3.6.a) следует обратить внимание на два момента: во-первых, это уравнение процесса, а не уравнение состояния; во-вторых, оно справедливо *только для обратимого* адиабатического процесса. Это же уравнение можно записать в эквивалентных формах:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad (3.6.b)$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const}. \quad (3.6.b)$$

В табл. 3.1 приведены формулы для расчета работы, совершаемой идеальным газом в различных процессах. При обратимом процессе совершаемая работа всегда больше, чем при любом необратимом процессе между теми же состояниями.

Теплота. Калорические коэффициенты

Теплота Q — форма (или способ) передачи энергии от более нагретого тела к менее нагретому, не связанная с переносом вещества и совершением работы. Теплота, как и работа, относится к функциям процесса. Однако при определенных условиях теплота совпадает с изменением функции состояния. Используя первый

Таблица 3.1. Работа идеального газа в различных процессах

Процесс		Графическое изображение процесса ^a	$-W$
Необратимый	Расширение в вакуум		0
	Расширение против постоянного внешнего давления p		$p(V_2 - V_1)$
Обратимый	Изохорное расширение		0
	Изобарное расширение		$p(V_2 - V_1)$
	Изотермическое расширение		$nRT \ln(V_2/V_1)$
	Адиабатическое расширение		$\frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$

^aГрафики приведены только для обратимых процессов.

закон термодинамики, можно показать, что при постоянном объеме в отсутствие других видов работ теплота равна изменению *внутренней энергии*:

$$\delta Q_V = dU, \quad Q_V = \Delta U, \quad (3.7.a)$$

а при постоянном давлении — изменению *энтальпии* (H):

$$\delta Q_p = d(U + pV) = dH, \quad Q_p = \Delta H. \quad (3.7.b)$$

Зависимость теплоты от термодинамических переменных можно выразить с помощью уравнения (3.1.a), рассматривая внутреннюю энергию как функцию температуры и объема:

$$\begin{aligned} \delta Q = -\delta W + dU &= p dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) dV. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Входящие в это уравнение частные производные называют *калорическими коэффициентами* системы, они характеризуют:

теплоемкость системы при постоянном объеме (или *изохорную теплоемкость*)

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3.9.a)$$

и скрытую теплоту изотермического расширения

$$l = \left(\frac{\delta Q}{\partial V} \right)_T = p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T. \quad (3.9.б)$$

Помимо этих частных производных, к калорическим коэффициентам системы относятся:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \text{ — изобарная теплоемкость;} \quad (3.9.в)$$

$$h = \left(\frac{\delta Q}{\partial p} \right)_T \text{ — скрытая теплота изотермического сжатия;} \quad (3.9.г)$$

$$\chi = \left(\frac{\delta Q}{\partial V} \right)_p \text{ — скрытая теплота изобарного расширения;} \quad (3.9.д)$$

$$\lambda = \left(\frac{\delta Q}{\partial p} \right)_V \text{ — скрытая теплота изохорного сжатия.} \quad (3.9.е)$$

Кроме изобарной и изохорной теплоемкостей в термодинамике используют также истинную и среднюю теплоемкости. Истинная теплоемкость определяется как

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (3.10)$$

Средняя теплоемкость численно равна количеству теплоты, которое надо сообщить веществу, чтобы нагреть его на 1 К:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}. \quad (3.11)$$

Если величины C , \bar{C} , C_V , C_p относятся к одному молю вещества, то говорят о мольных значениях теплоемкостей C_m . Размерность теплоемкости $[\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}]$, мольной теплоемкости $[\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}]$. Истинная и средняя мольные теплоемкости связаны между собой соотношениями:

$$C_m = (\lim \bar{C}_m)_{(T_2 - T_1) \rightarrow 0}, \quad \bar{C}_m = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_m dT. \quad (3.12)$$

Выражение, связывающее между собой C_p и C_V , можно вывести, например, с помощью уравнения (3.8). Если разделить правую и левую части уравнения (3.8) на dT при $p = \text{const}$ и учесть определение изобарной и изохорной теплоемкости, то получим:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (3.13)$$

На основании опытов Джоуля было установлено, что при изотермическом расширении идеального газа его внутренняя энергия не зависит от объема, т. е.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0. \quad (3.14)$$

В изотермических процессах с участием идеального газа внутренняя энергия не изменяется, и работа расширения происходит только за счет поглощаемой теплоты. Учитывая, что для идеального газа

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p},$$

получаем соотношение

$$C_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_V + nR, \quad (3.15)$$

которое для одного моля идеального газа преобразуется к виду

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R. \quad (3.16)$$

Для конденсированной фазы второе слагаемое в выражении (3.13) обычно мало, поэтому

$$C_p \cong C_V, \quad C_{p,m} \cong C_{V,m}. \quad (3.17)$$

Зависимость теплоемкости от температуры, давления и объема

Теплоемкость — экспериментально измеряемая экстенсивная величина. Для ее определения в области температур от 4–7 К до 300 К используют метод адиабатической калориметрии. При температурах выше комнатной измерения проводят методом сброса (drop-calorimetry) или методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК, DSC). Следует отметить, что последний из перечисленных методов дает, как правило, достаточно большую погрешность (~ 2–5%), в то время как метод адиабатической калориметрии является одним из самых точных термохимических методов. Обычно с его помощью удается измерять теплоемкости веществ с точностью 5% при 5 К, 1% — при 15 К, 0,6% — при 25 К и 0,2% — выше 50 К.

В термодинамических таблицах, как правило, табулируют значения мольной теплоемкости с шагом в 100 К либо приводят величины C_p при 298 К и коэффициенты полинома, описывающего ее зависимость от температуры. В настоящее время нет универсальной формулы, которая позволяла бы получать адекватное описание теплоемкости во всем интервале температур. Поэтому для аппроксимации экспериментальных данных используют различные интерполяционные или экстраполяционные функции. При корректной экстраполяции теплоемкости должны выполняться предельные условия¹⁾:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_V = 3R, \quad (3.18.a)$$

$$C_V(T \rightarrow 0) = aT^3. \quad (3.18.b)$$

Следует помнить, что закон кубов Дебая, строго говоря, выполним только до температур, приблизительно соответствующих 1/50 от характеристической температуры Дебая. Для слоистых структур (двумерных кристаллов) и цепных (волокнистых) структур зависимость $C_V(T)$ вблизи абсолютного нуля описывается степенными функциями вида $C_V = bT^2$ и $C_V = kT$ соответственно.

¹⁾ Формула (3.18.a) справедлива для одноатомных кристаллических веществ.

Теплоемкость идеального газа от температуры не зависит. Для оценки численных значений теплоемкостей газов обычно используют теорему равнораспределения энергии по степеням свободы (см. § 16). В соответствии с нею изохорная молярная теплоемкость одноатомных газов равна $C_V = 3/2 R$, для двухатомных газов при невысоких температурах эта величина составляет $C_V = 5/2 R$. Теплоемкость жидкости обычно несколько превышает теплоемкость твердого тела. Объяснение этих и некоторых других особенностей, присущих теплоемкости, дается в рамках статистической термодинамики (см. § 16).

Интерполяционные формулы позволяют корректно восстановить значение теплоемкости при любой температуре только внутри указанного температурного интервала. К таким выражениям относятся часто используемые уравнения:

$$C_p = a + bT, \quad (3.19.a)$$

$$C_p = a + bT + cT^{-2}, \quad (3.19.b)$$

$$C_p = a + bT + cT \ln T. \quad (3.19.в)$$

Число варьируемых параметров зависит от точности имеющихся данных и ширины исследованного температурного интервала. Попытка использовать эти уравнения как экстраполяционные, т. е. предсказывать значения теплоемкости при температурах, выходящих за пределы указанного температурного интервала, часто приводит к физически некорректным величинам C_V или C_p . Это утверждение иллюстрирует рис. 3.1, где приведен график зависимости $C_p(T)$ некоторого вещества в различных агрегатных состояниях. Пересечение пунктирной и штрих-пунктирной линий дает значение теплоемкости, которое получается при экстраполяции прямолинейного участка зависимости $C_p(T)$ в область более низких температур. Видно, что это значение почти на треть превышает истинное значение теплоемкости при выбранной температуре.

При интегрировании температурных зависимостей изобарной (изохорной) теплоемкостей получают приращения энтальпии (внутренней энергии), которые также принято называть *высокотемпературными составляющими энталь-*

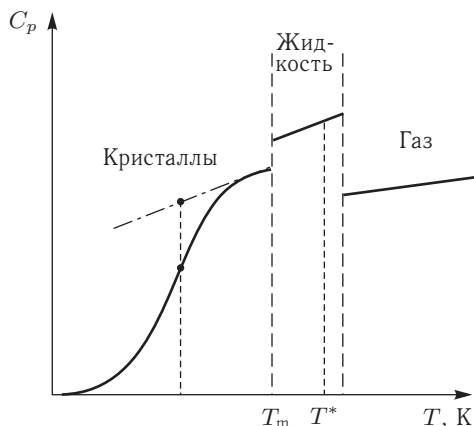


Рис. 3.1. Температурная зависимость теплоемкости вещества в разных фазовых состояниях

нии (внутренней энергии):

$$\Delta H = H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT, \quad (3.20.a)$$

$$\Delta U = U(T_2) - U(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT. \quad (3.20.б)$$

В справочных изданиях в качестве нижнего предела интегрирования (T_1) обычно выбирают 0 К или 298 К. Высокотемпературные составляющие энтальпии гораздо удобнее использовать при расчетах по сравнению с аналитическими зависимостями $C_p(T)$.

Поведение теплоемкости при фазовых превращениях подробно описано в гл. 2 (§ 7). При плавлении, испарении, переходах между различными кристаллическими структурами энтальпия испытывает скачкообразное изменение, которое надо учитывать в общем балансе энтальпии. Например, чтобы рассчитать приращение энтальпии в интервале температур от 298 К до T^* (см. рис. 3.1), надо просуммировать три слагаемых:

$$H(T^*) - H(298) = [H(T_m) - H(298)]_{\text{крист}} + \Delta_m H + [H(T^*) - H(T_m)]_{\text{жидк}}.$$

Если экспериментальные данные о теплоемкостях веществ отсутствуют, обычно используют различные способы оценок этих величин:

- **правило Дюлонга–Пти:** теплоемкость C_V твердых соединений приблизительно равна сумме атомных теплоемкостей; при этом принимают, что для простых веществ они одинаковы и равны $25 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \approx 3R$ (исключение составляют легкие элементы);

- **правило Неймана–Коппа** (правило аддитивности): теплоемкость C_p сложного вещества равна сумме теплоемкостей образующих соединение простых веществ;

- мольные теплоемкости органических жидкостей рассчитывают суммированием атомно-групповых составляющих (инкрементов) теплоемкостей; значения некоторых инкрементов приведены в табл. 3.2; в последние десятилетия инкрементные схемы активно используются и для оценки теплоемкостей неорганических веществ, см., например [Golam Mostafa A. T. M., J. M. Eakman, M. M. Montoya and S. L. Yarbo (1996), Prediction of heat capacities of solid inorganic salts from group contributions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1.]

- для большинства органических соединений в небольшом интервале температур $C_p = a + bT$, причем $b/a = 0,0022$.

Таблица 3.2. Значения некоторых групповых вкладов для оценки изобарных теплоемкостей ($T = 293 \text{ К}$)

Атом или группа	$C_p, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	Атом или группа	$C_p, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
$-\text{CH}_3$	41,32	$-\text{O}-$	35,02
$-\text{CH}_2-$	26,45	$-\text{NH}_2$	63,6
$-\text{CN}$	58,16	$-\text{COOH}$	79,90
$-\text{C}_6\text{H}_5$	127,61	$-\text{COO}^-$	60,75
$-\text{CH}=\text{}$	22,69	$-\text{C}(=\text{O})-$	61,5

Для определения вида зависимости изохорной теплоемкости некоторого вещества от объема необходимо найти производную C_V по объему:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)_V. \quad (3.21)$$

Аналогично, зависимость изобарной теплоемкости от давления можно выразить через производную

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right)_p. \quad (3.22)$$

Внутренняя энергия и энтальпия, в общем случае, являются функциями объема и давления. Вид этих зависимостей определяется термическими коэффициентами α и β . Для идеального газа

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ и } \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0,$$

поэтому

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ и } \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = 0, \quad (3.23)$$

т. е. теплоемкость идеального газа не зависит от объема и давления. Для реальных газов и конденсированной фазы эта зависимость становится заметной только при очень больших значениях p .

Выбор стандартного состояния индивидуального вещества

Внутренняя энергия и энтальпия любого вещества определены с точностью до некоторой постоянной и зависят от температуры, объема или давления. Для того чтобы можно было проводить с этими (и другими) термодинамическими функциями математические операции и корректно сопоставлять их результаты, необходимо принять определенные соглашения об уровне отсчета свойств веществ, т. е. о выборе некоторого *стандартного состояния*.

Выбор стандартного состояния носит произвольный характер и зависит от конкретной ситуации; важно при введении нового уровня отсчета указать способ перехода от него к общепринятым стандартным состояниям. Среди последних следует выделить два основных, их считают наиболее удобными, и они рекомендованы для справочных изданий.

- Для индивидуальных *кристаллических и жидких* веществ в качестве стандарта выбирают реальное состояние (наиболее устойчивую модификацию) при заданной температуре и давлении 1 бар. Так как в конденсированной фазе процессы диффузии заторможены по сравнению с газовой фазой, возможно существование при одних и тех же условиях (p, T) как стабильных, так и метастабильных состояний вещества (например, графита и алмаза). Поэтому в термохимических уравнениях принято указывать не только формулы веществ, но и их агрегатные состояния или кристаллические модификации.

- Для *индивидуальных газов* за стандартное принимают гипотетическое состояние, возникающее при изотермическом расширении реального газа до бесконечно малого давления с последующим сжатием до 1 бар, но уже по изотерме идеального газа (см. рис. 3.2). Обычно поправка на неидеальность при атмосферном давлении мала, ее можно учесть, если известно уравнение состояния реального газа, но на практике ею, как правило, пренебрегают.

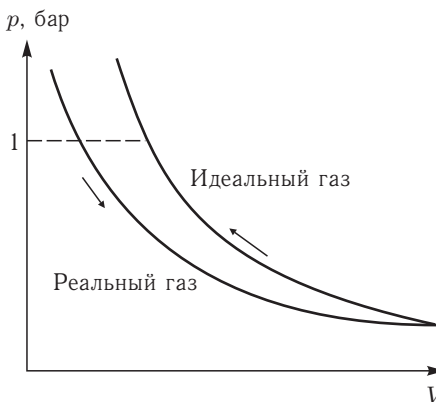


Рис. 3.2. К понятию «стандартное состояние газа»

При выборе стандартного состояния температура не стандартизуется, учитывается только давление и физическое состояние вещества. Последнее должно быть устойчиво при выбранной температуре, поэтому, хотя сама температура в определение не входит, выбор стандартного состояния от нее зависит.

Термодинамические функции простых веществ в стандартных состояниях обозначают надстрочным индексом «°». Часто на практике удобно дополнительно фиксировать температуру (0 или 298.15 K), в таких случаях используют понятие «уровень отсчета», в англоязычной литературе такую температуру обозначают как T_{ref} . При рассмотрении смесей выбор уровня отсчета имеет свою специфику, которая будет подробно рассмотрена в § 6.

Теплота химической реакции

Термохимией называется раздел физической химии, в котором изучают тепловые эффекты химических реакций. Основным экспериментальным методом термохимии — калориметрия. С его помощью можно измерить теплоту, поглощаемую или выделяемую в результате превращения реагентов в продукты в количествах, соответствующих уравнению химической реакции. Если процесс проводить при постоянном объеме или давлении, то, согласно первому закону термодинамики, теплота совпадает с изменением внутренней энергии или энтальпии (см. уравнения (3.7.а,б)). Уравнения (3.7) в применении к химическим реакциям составляют суть закона Гесса:

теплота химической реакции при постоянном объеме или давлении (тепловой эффект химической реакции) не зависит от способа проведения процесса, а определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции при условии, что единственной работой, совершаемой системой, является работа расширения.

При расчете тепловых эффектов реакций принимают $T = \text{const}$. Для обозначения изменения любой термодинамической функции при протекании химической реакции используют оператор химической реакции Δ_r (г означает «reaction»), например $\Delta_r U$, $\Delta_r H$, $\Delta_r C_p$ и т. д. Тепловой эффект химической реакции записывают как $\Delta_r U$ или $\Delta_r H$ в зависимости от условий проведения ($V = \text{const}$ или $p = \text{const}$). Теплоту химической реакции при постоянном давлении иногда называют просто энтальпией реакции.

В термохимии, в отличие от других приложений термодинамики, теплота считается положительной, если она выделяется в окружающую среду, и отрицательной, если поглощается. Это означает, что в случае экзотермической реакции $\Delta_r H < 0$ или $\Delta_r U < 0$, а для эндотермического процесса $\Delta_r H > 0$ или $\Delta_r U > 0$.

Если реакция протекает в растворе или в твердой фазе, где изменение объема незначительно, слагаемым $\Delta_r(pV)$ в уравнении

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(pV) \approx \Delta_r U. \quad (3.24.a)$$

можно пренебречь. Если же в реакции участвуют идеальные газы, то при постоянной температуре

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(pV) = \Delta_r U + \Delta_r n \cdot RT, \quad (3.24.б)$$

где $\Delta_r n$ — изменение числа молей газов в реакции.

Основная практическая значимость закона, который был сформулирован Г. И. Гессом в следующем виде:

«когда образуется какое-либо химическое соединение, то при этом всегда выделяется одно и то же количество тепла независимо от того, происходит ли образование этого соединения непосредственно или же косвенным путем и в несколько приемов»,

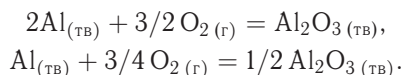
заключается в том, что он позволяет оперировать с термохимическими уравнениями¹⁾ как с алгебраическими. Учитывая, что тепловые эффекты, вообще говоря, являются функциями температуры, давления и объема, такие операции могут быть корректными только в том случае, если они проводятся в одинаковых (стандартизованных) условиях. В термохимии обычно используют понятия стандартных энтальпий следующих процессов:

- *Стандартная энтальпия реакции* $\Delta_r H_T^\circ$ называют энтальпию реакции между веществами, находящимися в *стандартных состояниях* при температуре T .

- *Стандартная энтальпия образования*, $\Delta_f H_T^\circ$ (f означает «formation») — изобарный тепловой эффект реакции образования *одного моля* данного химического соединения *из простых веществ в стандартных состояниях*. Энтальпия образования простого вещества в стандартном состоянии равна нулю при любой температуре. Понятие «энтальпия образования» используют не только для обычных веществ, но и для ионов в растворе. При этом за точку отсчета принят ион H^+ , для которого стандартная энтальпия образования в водном растворе также полагается равной нулю: $\Delta_f H_T^\circ(H^+) = 0$.

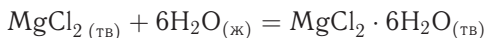
- *Стандартная энтальпия сгорания* $\Delta_c H_T^\circ$ (с — «combustion») — изобарный тепловой эффект реакции окисления *одного моля вещества* газообразным кислородом *при* $p(O_2) = 1 \text{ бар}$. Теплота сгорания, если не оговорено особо, отвечает окислению углерода до CO_2 , водорода до $H_2O_{(ж)}$, для остальных веществ в каждом случае принято указывать образующиеся продукты.

В качестве примера, иллюстрирующего разницу между понятиями стандартной энтальпии образования и сгорания, можно привести реакцию взаимодействия алюминия с кислородом:



¹⁾ Термохимическое уравнение отличается от обычного уравнения химической реакции наличием дополнительного слагаемого $(+/- Q)$.

В первом случае тепловой эффект равен $\Delta_f H_T^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3)$, во втором $\Delta_c H_T^\circ(\text{Al})$. Примером реакции, тепловой эффект которой в зависимости от фазового состояния реагентов совпадает с $\Delta_f H_T^\circ$ или отличается от нее, является образование гексагидрата магния



при температурах выше и ниже 273 К соответственно.

Отдельного внимания заслуживает рассмотрение энтальпий процессов растворения, так как для их характеристики используется несколько терминов. Различают интегральные, промежуточные и дифференциальные энтальпии растворения.

- *Интегральной энтальпией растворения* называют изменение энтальпии в процессе растворения конечного количества вещества в определенном (конечном) количестве растворителя. Эта величина зависит от концентрации раствора и может быть измерена экспериментально. *Первая интегральная энтальпия растворения* представляет собой тепловой эффект растворения 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя. *Полная энтальпия растворения* — это энтальпия растворения 1 моль вещества с образованием насыщенного раствора.

- *Промежуточной энтальпией растворения* называют изменение энтальпии в процессе растворения вещества в его ненасыщенном растворе. Численные значения этих величин являются функциями начальной и конечной концентраций раствора. Их принято относить к единице количества вещества, вносимого в раствор.

- *Дифференциальной энтальпией растворения* называют отнесенное к 1 моль изменение энтальпии в процессе растворения бесконечно малого количества вещества в конечном количестве растворителя (или раствора) либо в процессе растворения конечного количества вещества в бесконечно большом количестве растворителя (раствора), при этом добавление вещества не изменяет концентрацию исходного раствора. Дифференциальные энтальпии растворения зависят от концентрации раствора. Если определять дифференциальную энтальпию растворения при различных начальных концентрациях, то в результате получится ряд, первый член которого соответствует энтальпии растворения в бесконечно большом количестве чистого растворителя, эта величина называется *первой дифференциальной энтальпией растворения* и совпадает с *первой интегральной энтальпией растворения*. Последний член этого ряда — это дифференциальная энтальпия растворения вещества в растворе с концентрацией, бесконечно близкой к концентрации насыщенного раствора; ее называют *последней* или *теоретической энтальпией растворения*. Первая и последняя интегральные, а также дифференциальные энтальпии растворения экспериментально не измеряются.

Из закона Гесса вытекают важные следствия, позволяющие рассчитывать энтальпии химических реакций по справочным данным.

Следствие 1. Стандартная энтальпия химической реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

равна разности стандартных энтальпий образования продуктов реакции и реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов, положительных для про-

дуктов и отрицательных для реагентов):

$$\Delta_r H_T^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_T^\circ(A_i). \quad (3.25)$$

Следствие 2. Стандартная энтальпия химической реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

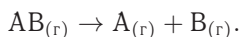
равна разности стандартных энтальпий сгорания реагентов и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H_T^\circ = - \sum_i \nu_i \Delta_c H_T^\circ(A_i). \quad (3.26)$$

Это следствие обычно используют для расчета тепловых эффектов реакций органических соединений. Иногда в качестве следствия закона Гесса рассматривают еще одно утверждение.

Следствие 3. Энтальпия химической реакции равна разности энергий разрываемых и образующихся химических связей.

Энергией связи А–В называют энергию, необходимую для разрыва связи и разведения образующихся частиц на бесконечное расстояние:



Энергия связи всегда положительна.

Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры и давления

Большинство термохимических данных в справочниках приведено при температуре 298 К. Для расчета стандартных тепловых эффектов при других температурах используют *уравнение Кирхгофа* в дифференциальной

$$\frac{d\Delta_r H_T^\circ}{dT} = \Delta_r C_p \quad (3.27.a)$$

или интегральной форме

$$\Delta_r H_{T_2}^\circ = \Delta_r H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p(T) dT, \quad (3.27.b)$$

где под знаком интеграла стоит разность изобарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta_r C_p = \sum_i \nu_i C_p(A_i).$$

Если разность $(T_2 - T_1)$ невелика, то можно принять $\Delta_r C_p = \text{const}$. При большой разнице температур необходимо учитывать температурную зависимость $\Delta_r C_p(T)$. В отличие от теплоемкостей участников реакции, разность $\Delta_r C_p(T)$ может быть и положительной, и отрицательной. При этом характер изменения $\Delta_r H$ с температурой определяется видом зависимости $\Delta_r C_p(T)$ (рис. 3.3).

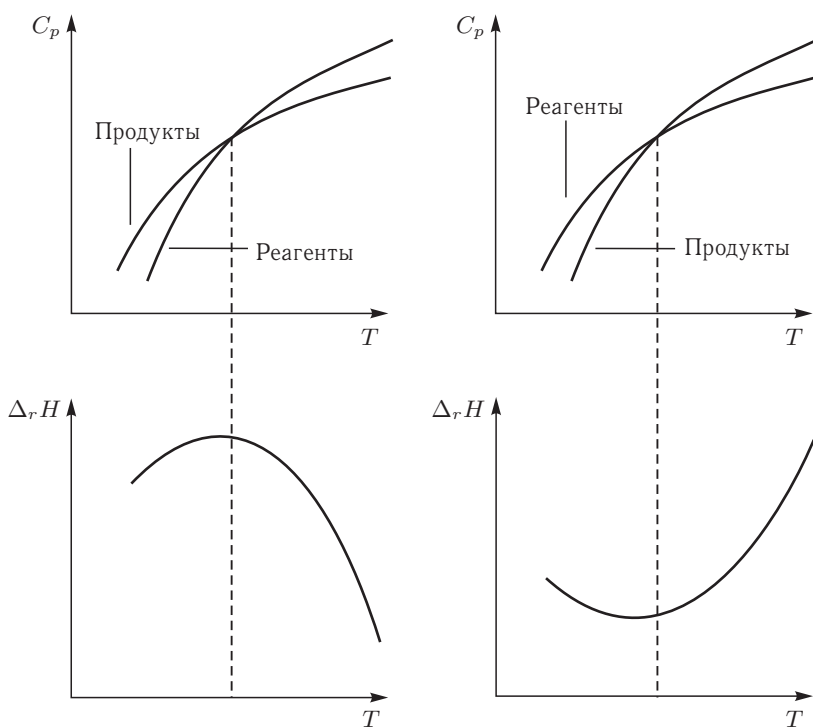


Рис. 3.3. Различные виды зависимости $\Delta_r C_p$ и $\Delta_r H$ от температуры

С изменением давления энтальпия идеального газа не изменяется, поэтому энтальпия реакции между идеальными газами от давления не зависит. В случае реальных газов отличие $\Delta_r H$ от соответствующей величины, полученной для идеальных газов, можно вычислить, например, с помощью уравнений состояния участников реакции:

$$\Delta_r H(p) - \Delta_r H(p \rightarrow 0) = \int_0^p \left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial p} \right)_T dp. \quad (3.28)$$

Для расчета интеграла необходимо помнить, что при большом разрежении (малых давлениях) все газы ведут себя идеально, а вид производной энтальпии по давлению определяется типом уравнением состояния реального газа:¹⁾

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial \Delta_r V}{\partial T} \right)_p + \Delta_r V. \quad (3.29)$$

Для конденсированной фазы зависимость энтальпии реакции от давления учитывают с помощью изотермического коэффициента сжимаемости вещества β (см. § 2).

¹⁾ Вывод формулы (3.29) приведен в § 5.

§ 4. Второй закон термодинамики. Энтропия

Основными положениями первого закона являются утверждения о постоянстве внутренней энергии изолированной системы, об эквивалентности различных ее форм и количественном соотношении между изменением внутренней энергии системы и теплотой (и/или работой), которыми эта система обменивается с окружением. При этом первый закон не касается характера процессов, возможности их осуществления и направления протекания. Ответ на вопрос, какие процессы при заданных условиях будут происходить самопроизвольно и каков их предел, является прерогативой второго закона.

В научной и учебной литературе представлено большое число эквивалентных по сути формулировок этого закона; некоторые из них приведены ниже.

Постулат Р. Клаузиуса:

невозможен самопроизвольный переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому.

Формулировка второго закона В. Томсона и М. Планка:

невозможно построить периодически действующую машину, которая только бы охлаждала тепловой резервуар и производила работу, т. е. фактически невозможно создать вечный двигатель второго рода.

На основании постулата Клаузиуса доказывается теорема:

коэффициент полезного действия (КПД) полностью обратимого циклического процесса больше КПД любого другого цикла, который протекает с тем же рабочим телом между теми же температурами.

Если в качестве обратимого циклического процесса выбрать цикл Карно, составленный из двух изотерм и двух адиабат (рис. 4.1.а), а в качестве рабочего тела рассматривать идеальный газ, то можно показать, что в этом случае

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (4.1)$$

С учетом свойств полного дифференциала записанное выше соотношение означает, что существует некоторая функция состояния S , бесконечно малое изменение (dS) которой равно $\delta Q/T$, т. е. обратная температура является интегрирующим множителем для функции Q . Так как любой циклический процесс может быть представлен в виде бесконечно большого числа малых циклов Карно (см. рис. 4.1.б), то можно утверждать, что соотношение (4.1) будет выполняться для всякого обратимого циклического процесса с идеальным газом. Чтобы распространить полученные выводы на системы любой природы, используют теорему Карно–Клаузиуса:

коэффициент полезного действия тепловой машины не зависит от природы рабочего тела и определяется только температурами теплоотдатчика и теплоприемника.

Следовательно, вывод о существовании некоторой функции состояния, обозначенной выше S , справедлив для всех термодинамических систем вне зависимости от вида их уравнения состояния. По предложению Клаузиуса, эту функцию называют **энтропией**. Размерность энтропии [энергия/температура = Дж · К⁻¹], в справочных изданиях приводятся молярные величины.

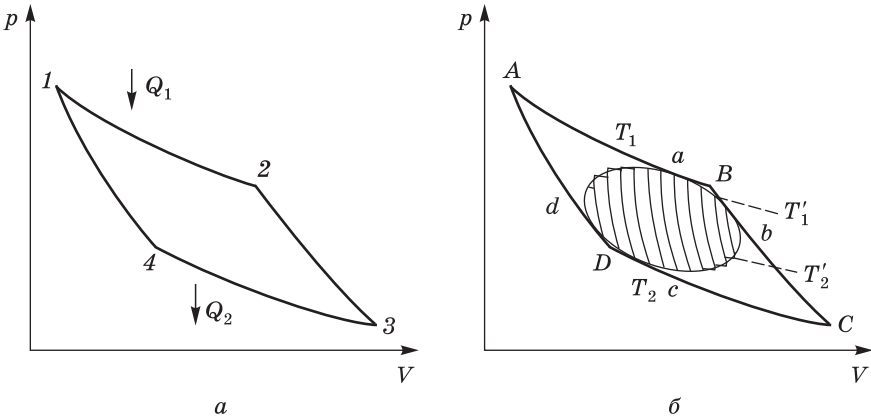


Рис. 4.1. *а* — Цикл Карно: 1–2, 3–4 — изотермы, 2–3, 1–4 — адиабаты; *б* — представление любого циклического процесса в виде совокупности циклов Карно

Формулировки второго закона, предложенные Клаузиусом и Томсоном (Кельвином), весьма далеки от химии, для решения практических задач больший интерес представляют формулировки Гиббса и Гуггенгейма.

Формулировка Дж. Гиббса: ¹⁾

система находится в состоянии равновесия, если ее энтропия при всех возможных изменениях, совместимых с условиями постоянства энергии, объема и масс всех компонентов, остается постоянной или уменьшается, т. е.

$$\delta S_{U,V,m_1,\dots,m_n} \leq 0. \quad (4.2)$$

Формулировка Э. Гуггенгейма:

существует функция состояния энтропия S , которая обладает следующими свойствами: если при бесконечно малом изменении состояния системы поглощенную из окружающей среды теплоту обозначить через δQ , то

$\delta Q/T < dS$ — для естественных (самопроизвольных) процессов,

$\delta Q/T > dS$ — для неестественных (вынужденных) процессов,

$\delta Q/T = dS$ — для любых обратимых процессов.

Объединение трех последних соотношений в одно приводит к *неравенству Клаузиуса*

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (4.3)$$

при подстановке которого в выражение (3.2) для первого закона термодинамики получается следующее неравенство:

$$dU \leq TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (4.4)$$

¹⁾ Символ вариации δ отвечает любым возможным изменениям энтропии первого порядка малости, удовлетворяющим условиям существования системы. Неравенство $\delta S_{U,V,m_1,\dots,m_n} \leq 0$ означает, что в состоянии равновесия энтропия системы достигает максимума, так что любые отклонения от этого состояния могут сопровождаться только ее уменьшением.

Так как на практике гораздо удобнее иметь дело с уравнениями, а не с неравенствами, изменение энтропии обычно представляют в виде суммы двух слагаемых:

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (4.5)$$

где $d_e S = \delta_e Q/T$ — изменение энтропии за счет обратимого обмена энергией и веществом между частями изолированной системы, $d_i S = \delta_i Q/T$ — изменение энтропии при необратимом процессе внутри системы.¹⁾ Теплоту $\delta_i Q$ называют *некомпенсированной теплотой Клаузиуса*, численно она равна так называемой *потерянной работе*. Эту работу рассчитывают как разность между работой обратимого и необратимого процессов между одинаковыми начальными и конечными состояниями системы.

Если между подсистемами изолированной системы нет обмена веществом и энергией, то $d_e S = 0$ и возрастание энтропии происходит за счет неравновесных процессов, т. е.

$$dS_{U,V,n} = d_i S \geq 0. \quad (4.6.a)$$

Если все процессы в системе протекают обратимо, то $d_i S = 0$ и

$$dS_{U,V,n} = d_e S = 0. \quad (4.6.b)$$

С учетом этого можно перейти от неравенства (4.4) к уравнению

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (4.7)$$

которое принято называть *обобщенной формой* записи *первого и второго законов* термодинамики. Если разрешить уравнение (4.7) относительно энтропии, то получим соотношение

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T}dn_i \quad (4.8)$$

Уравнения (4.7) и (4.8) называют *фундаментальными уравнениями Гиббса* для внутренней энергии и энтропии. Эти два уравнения имеют ряд очень важных особенностей.

• Уравнения (4.7) и (4.8) являются *характеристическими*, т. е. в них в явном виде представлена вся термодинамическая информация о системе; аналогично, функции $S(U, V, \mathbf{n})$ и $U(S, V, \mathbf{n})$ называются *характеристическими функциями*, а соответствующие им наборы переменных — *естественными*.²⁾

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = -p, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \mu_i; \quad (4.9.a)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n} = \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U,V,n_{j \neq i}} = -\frac{\mu_i}{T}. \quad (4.9.b)$$

¹⁾ Индексы е и i — сокращение от external и internal.

²⁾ Понятие «характеристичность» связано с *определенным* набором переменных. Функция, характеристическая для одного набора переменных, перестает быть таковой при другом наборе.

• С помощью фундаментальных уравнений может быть установлена взаимосвязь между термодинамическими функциями и независимыми переменным, входящими в эти уравнения:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,n} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,n}, \quad (4.10.a)$$

$$\left(\frac{\partial(1/T)}{\partial V}\right)_{U,n} = \left(\frac{\partial(p/T)}{\partial U}\right)_{V,n}. \quad (4.10.б)$$

В основу вывода соотношений (4.10.а, б) положены представления о том, что внутренняя энергия и энтропия являются функциями состояния, их бесконечно малые приращения — полными дифференциалами, следовательно, для каждой из них должны быть равны смешанные вторые производные:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right) \text{ и } \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U}\right). \quad (4.10.в)$$

Равенства (4.10.а) и (4.10.б) являются примерами *соотношений Максвелла*.

• Аргументами в обоих фундаментальных уравнениях являются только экстенсивные переменные, при этом внутренняя энергия и энтропия представляют собой однородные функции первой степени этих переменных, т. е. для них выполняется условие

$$Z(kX_1, kX_2, \dots, kX_j) = k^\alpha Z(X_1, X_2, \dots, X_j), \quad \alpha = 1 \quad (4.11.a)$$

и теорема Эйлера для однородных функций первой степени:

$$Z = \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial X_i}\right) X_i. \quad (4.11.б)$$

• Входящие в уравнения (4.7) и (4.8) обобщенные экстенсивные (X_i) и интенсивные (P_i) переменные являются функциями одних и тех же независимых переменных, при этом уравнения вида

$$P_i = P_i(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (4.12)$$

представляют собой однородные функции нулевой степени переменных X_i . Эти уравнения есть не что иное, как термическое и калорическое уравнения состояния, о которых говорилось в § 2.

• Между интенсивными переменными уравнений (4.7) и (4.8) существует дополнительное уравнение взаимосвязи, дифференциальная форма которого называется *уравнением Гиббса–Дюгема*:

$$-SdT + Vdp - \sum_i n_i d\mu_i = 0. \quad (4.13)$$

Последнее уравнение получается при дифференцировании выражения (4.14)¹⁾

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i \quad (4.14)$$

¹⁾ Это выражение является прямым следствием применения теоремы Эйлера об однородных функциях 1-й степени к функции внутренней энергии (U).

с учетом соотношения (4.7):

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i = \\ = dU + SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i. \quad (4.15)$$

Для того чтобы от теории перейти к решению практических задач, с которыми приходится сталкиваться химику, мы будем в дальнейшем использовать обобщенную формулировку второго закона, данную Гиббсом и Гуггенгеймом:

существует экстенсивная функция состояния термодинамической системы — энтропия (S). При протекании в изолированной системе обратимых процессов эта функция остается неизменной, а при необратимых — увеличивается

$$dS_{U,V,n} \geq 0. \quad (4.16)$$

В состоянии термодинамического равновесия энтропия изолированной системы достигает максимума ($dS_{U,V,n} = 0$, $d^2S < 0$). Выражение (4.16) представляет собой математическую форму записи общего условия термодинамического равновесия изолированной системы. С его помощью можно получить частные условия фазового и химического равновесия, которыми широко пользуются на практике.

Частные условия фазового равновесия

Для вывода частных условий равновесия удобно воспользоваться распространенным в термодинамике приемом, когда изолированная система представляется как совокупность двух подсистем **A** и **B**, открытых по отношению друг к другу (рис. 4.2). Эти подсистемы способны обмениваться энергией и веществом, но оболочка, ограничивающая систему в целом, остается несжимаемой и адиабатической.

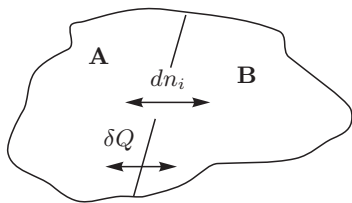


Рис. 4.2. Изолированная система, состоящая из двух подсистем, открытых по отношению друг к другу

Энтропия — свойство термодинамической системы (ее внутренняя переменная), поэтому, согласно постулатам термодинамики, при равновесии она является функцией температуры (или внутренней энергии) и внешних переменных. Если в качестве внешних переменных выбрать объем и количества веществ, то полный дифференциал функции $S = S(U, V, \mathbf{n})$ записывается в виде

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,n} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,n} dV + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U,V,n_{j \neq i}} dn_i. \quad (4.17)$$

Частные производные, входящие в это выражение, уже определены нами ранее (см. соотношение (4.9.6)). Учитывая свойства аддитивности энтропии, внут-

ренной энергии, объема и количества вещества, общее изменение энтропии изолированной системы можно представить в виде суммы:

$$dS = dS^{(A)} + dS^{(B)} = \left[\left(\frac{1}{T} \right) dU + \left(\frac{p}{T} \right) dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i \right]^{(A)} + \\ + \left[\left(\frac{1}{T} \right) dU + \left(\frac{p}{T} \right) dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i \right]^{(B)}, \quad (4.18)$$

где первая группа слагаемых относится к подсистеме **A**, а вторая — к подсистеме **B**. Так как по условию система (**A + B**) изолирована, то

$$dU^{(A)} = -dU^{(B)}, \quad dV^{(A)} = -dV^{(B)}, \quad dn_i^{(A)} = -dn_i^{(B)}. \quad (4.19)$$

С учетом этого выражение (4.18) преобразуется к виду

$$dS = dS^A + dS^B = \left[\left(\frac{1}{T} \right)^{(A)} - \left(\frac{1}{T} \right)^{(B)} \right] dU^{(A)} + \\ + \left[\left(\frac{p}{T} \right)^{(A)} - \left(\frac{p}{T} \right)^{(B)} \right] dV^{(A)} - \sum_i \left[\left(\frac{\mu_i}{T} \right)^{(A)} - \left(\frac{\mu_i}{T} \right)^{(B)} \right] dn_i^{(A)}. \quad (4.20)$$

В состоянии равновесия энтропия изолированной системы достигает максимума, т. е. $dS_{U,V,n} = 0$. Так как переменные, стоящие под знаком дифференциала в уравнении (4.20), являются независимыми, для равенства нулю левой части уравнения необходимо, чтобы каждое из слагаемых в правой части второго равенства обращалось в нуль, т. е.

$$\left(\frac{1}{T} \right)^{(A)} = \left(\frac{1}{T} \right)^{(B)}, \quad \left(\frac{p}{T} \right)^{(A)} = \left(\frac{p}{T} \right)^{(B)}, \quad \left(\frac{\mu_i}{T} \right)^{(A)} = \left(\frac{\mu_i}{T} \right)^{(B)}. \quad (4.21)$$

Откуда следуют частные условия фазового равновесия в рассматриваемой **изолированной** системе:

$$T^{(A)} = T^{(B)} \text{ — термическое равновесие,} \quad (4.22.a)$$

$$p^{(A)} = p^{(B)} \text{ — механическое равновесие,} \quad (4.22.б)$$

$$\mu_i^{(A)} = \mu_i^{(B)}, \quad i = 1, \dots, n \text{ — фазовое равновесие.} \quad (4.22.в)$$

Частные условия химического равновесия

Любая химическая реакция

$$\sum_j \nu_j A_j = 0$$

в изолированной или закрытой системе может быть представлена как результат взаимобмена компонентами между составляющими веществами A_i при неизменном компонентном составе системы ($\mathbf{n} = \text{const}$). Количества составляющих, N_j , в отличие от количества компонентов n_i , являются зависимыми переменными. Согласно *закону кратных отношений*, изменения количества составляющих в реакции должны быть пропорциональны стехиометрическим

коэффициентам в уравнении реакции. Коэффициент пропорциональности ξ называют *химической переменной*:

$$\xi = \frac{N_j - N_{j,0}}{\nu_j}, \quad d\xi = \frac{d_r N_j}{\nu_j}, \quad (4.23)$$

где стехиометрические коэффициенты ν_i положительны для продуктов реакции и отрицательны для реагентов, $N_{j,0}$ — начальное количество j -го вещества, участвующего в реакции. Химическая переменная относится к классу так называемых *внутренних параметров* (не путать с внутренними переменными!). Так как при протекании реакции количества реагентов уменьшаются, а количества продуктов возрастают, химическая переменная всегда имеет положительное значение. Несложно показать (см. пример ниже), что количества составляющих можно представить в виде линейной комбинации количеств образующих их компонентов.

$$dN_j = \sum_i \alpha_{ij} dn_i, \quad (4.24)$$

где α_{ij} — стехиометрический коэффициент в формуле j -го составляющего при i -м компоненте или элемент формульной матрицы системы. С учетом выражения (4.24) последнее слагаемое в фундаментальном уравнении Гиббса (4.7) может быть записано не через количества компонентов, а через количества составляющих веществ

$$\sum_i \mu_i dn_i = \sum_j \mu_j^* dN_j, \quad (4.25)$$

где μ_j^* — химический потенциал j -го составляющего.

Пример: рассмотрим систему, компонентами которой являются N и H, а составляющими веществами — N_2 , H_2 и NH_3 . В этом случае формульная матрица системы записывается следующим образом:

	N_2	H_2	NH_3
N	2	0	1
H	0	2	3

Учитывая условие материального баланса по компонентам, получим соотношение:

$$dn_N = 2 \cdot dN_{N_2} + 0 \cdot dN_{H_2} + 1 \cdot dN_{NH_3}, \quad dn_H = 0 \cdot dN_{N_2} + 2 \cdot dN_{H_2} + 3 \cdot dN_{NH_3}.$$

С учетом этого последнее слагаемое в фундаментальном уравнении (4.7) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} \mu_N dn_N + \mu_H dn_H &= \mu_N [2 \cdot dN_{N_2} + 1 \cdot dN_{NH_3}] + \mu_H [2 \cdot dN_{H_2} + 3 \cdot dN_{NH_3}] = \\ &= 2\mu_N \cdot dN_{N_2} + 2\mu_H \cdot dN_{H_2} + [\mu_N + 3\mu_H] \cdot dN_{NH_3}. \end{aligned}$$

Если принять, что $\mu_{N_2} = 2\mu_N$, $\mu_{H_2} = 2\mu_H$ и $\mu_{NH_3} = \mu_N + 3\mu_H$, то приходим к выражению, аналогичному соотношению (4.25):

$$\mu_N dn_N + \mu_H dn_H = \mu_{N_2} \cdot dN_{N_2} + \mu_{H_2} \cdot dN_{H_2} + \mu_{NH_3} \cdot dN_{NH_3}.$$

Для изолированной системы, в которой единственным источником неравновесности является химическая реакция ($dS = d_i S = d_r S$), а массообмен между частями системы отсутствует (например, система гомогенная), общее изменение энтропии системы можно представить в виде суммы:

$$dS_{U,V,n} = - \frac{\sum_j \mu_j^* dN_j}{T} = - \frac{\sum_j \nu_j \mu_j^* d\xi}{T}. \quad (4.26)$$

В соответствии со вторым законом термодинамики, изменение энтропии изолированной системы при протекании самопроизвольного процесса (химической реакции) должно быть неотрицательным:

$$dS_{U,V,n} = - \frac{\sum_j \nu_j \mu_j^* d\xi}{T} \geq 0, \quad (4.27)$$

а энтропия в состоянии равновесия должна достигать максимального значения. Дифференцируя функцию S по независимой химической переменной ξ , приходим к частному условию химического равновесия в изолированной системе:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{U,V,n} = -\frac{1}{T} \sum_j \nu_j \mu_j^* = 0 \text{ или } \sum_j \nu_j \mu_j^* = 0. \quad (4.28)$$

Сумма

$$-\sum_j \nu_j \mu_j^* = A \quad (4.29)$$

получила название *химического сродства*.

Таким образом, возрастание энтропии как условие самопроизвольного протекания химической реакции в изолированной системе эквивалентно неотрицательному значению химического сродства: $A \geq 0$ и неположительному значению $\sum_i \nu_i \mu_i \leq 0$. При равновесии химическое сродство становится равным нулю: $A = 0$.

Подводя итоги сказанному выше, следует отметить, что второй закон термодинамики является, по-видимому, наиболее значимым с точки зрения его практического использования в химии, так как не только характеризует направление физических и химических процессов, но и определяет их результат. Фактически, вся содержательная часть, необходимая для приложений химической термодинамики, формулируется на основе этого закона. С момента открытия второго закона до настоящих дней предпринимаются попытки его ревизии, однако лучшим доказательством корректности этого закона являются окружающие нас многочисленные процессы и технологии, в основу которых положены сформулированные выше положения.

Расчет изменения энтропии для различных процессов

Расчеты изменения энтропии в различных процессах основаны на использовании выражения (4.3) и частных производных энтропии по термодинамическим переменным:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}, \quad (4.30.a)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (4.30.б)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (4.30.в)$$

Последние два тождества представляют собой примеры *соотношений Максвелла*.

1) Нагревание или охлаждение при постоянном давлении (объеме)

Количество теплоты, необходимое для изменения температуры системы при $p = \text{const}$, выражают с помощью теплоемкости: $\delta Q_{\text{обр}} = C_p dT$. С учетом соотношения (4.3)

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT. \quad (4.31)$$

Если теплоемкость не зависит от температуры в интервале от T_1 до T_2 , то уравнение (4.31) можно проинтегрировать:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.32)$$

При более сложной температурной зависимости теплоемкости в выражении (4.32) появляются дополнительные слагаемые. Например, если теплоемкость описывается рядом

$$C_p = a + bT + c/T,$$

то соответствующее изменение энтропии

$$\Delta S = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) - c \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (4.33)$$

Если изменение температуры происходит при постоянном объеме, то в формулах (4.31) и (4.32) C_p надо заменить на C_V .

В случае, когда нижним пределом интегрирования является абсолютный нуль температуры, выражение (4.31) можно преобразовать к виду

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (4.34)$$

Значение постоянной интегрирования (S_0) устанавливается *третьим законом термодинамики*:

при нулевой абсолютной температуре энтропия любых веществ, находящихся в равновесном состоянии, имеет одно и то же значение, не зависящее от фазового состояния вещества. В изотермических процессах, происходящих при $T = 0$, энтропия не зависит ни от обобщенных сил, ни от обобщенных координат.

Так как при 0 К энтропия всех веществ одинакова, то конкретное значение S_0 несущественно, и его можно принять равным нулю (*постулат Планка*):

при абсолютном нуле все идеальные кристаллы имеют одинаковую энтропию, равную нулю.

Постулат Планка позволяет ввести понятие *абсолютной энтропии* вещества, т. е. энтропии, отсчитанной от нулевого значения при $T = 0$. Используя понятие абсолютной энтропии, следует помнить, что вывод о постоянстве S_0 относится лишь к полностью равновесным при 0 К системам. На самом деле при понижении температуры уменьшаются скорости релаксационных процессов и в веществе «замораживается» некоторая остаточная энтропия.

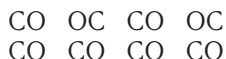
Кажущийся произвол в выборе постоянной интегрирования в уравнении (4.34) можно устранить, если обратиться к статистическому толкованию по-

нения «энтропия». *Статистическое определение энтропии* основано на идее о том, что необратимые процессы в термодинамике вызваны переходом в более вероятное состояние, поэтому энтропию можно связать с вероятностью:

$$S = k \ln W, \quad (4.35)$$

где k — постоянная Больцмана ($k = R/N_A$), W — так называемая *термодинамическая вероятность*, т. е. число микросостояний, которые соответствуют данному макросостоянию системы. Формулу (4.35) называют *формулой Больцмана*. Более подробно статистический аспект понятия «энтропия» рассмотрен в главе IV (§ 15).

Вероятность W какого-либо состояния равняется числу всех возможных сочетаний, посредством которых может быть реализовано данное состояние. С увеличением количества молекул и числа доступных уровней энергии термодинамическая вероятность резко увеличивается, так что для обычных молекулярных систем при повышении температуры и разупорядоченности энтропия возрастает. Соответственно, верно и обратное. Для веществ, структура которых не характеризуется дальним порядком, при абсолютном нуле энтропия отлична от 0. Например, в молекулярной решетке CO возможны два варианта расположения молекул:



В соответствии с формулой (4.34), при равновероятном расположении молекул нулевая энтропия должна была бы равняться $R \ln 2 = 5,76 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. На самом деле значение $S_0 = 4,69 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, что связано с тем, что второй вариант реализуется несколько чаще, чем первый.

2) Изотермическое расширение или сжатие

Для расчета энтропии в этом случае надо знать уравнение состояния системы. Расчет основан на использовании соотношений Максвелла

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV, \quad (4.36.a)$$

$$\Delta S = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = - \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp. \quad (4.36.b)$$

В частности, для изотермического расширения идеального газа ($p = nRT/V$)

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (4.37)$$

Этот же результат можно получить, если использовать выражение для теплоты изотермического обратимого расширения идеального газа: $Q_{\text{обр}} = nRT \ln(V_2/V_1)$. График зависимости энтропии от объема системы при постоянной температуре представлен на рис. 4.3.a.

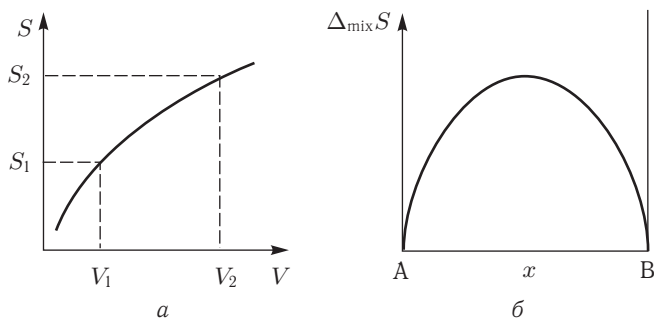


Рис. 4.3. Изменение энтропии при изотермических процессах: (а) расширение/сжатие идеального газа, (б) смешение двух идеальных газов

3) Фазовые переходы

При обратимом фазовом переходе температура остается постоянной, а теплота фазового перехода при постоянном давлении равна $\Delta_{\text{ф.п}}H$, поэтому изменение энтропии равно:

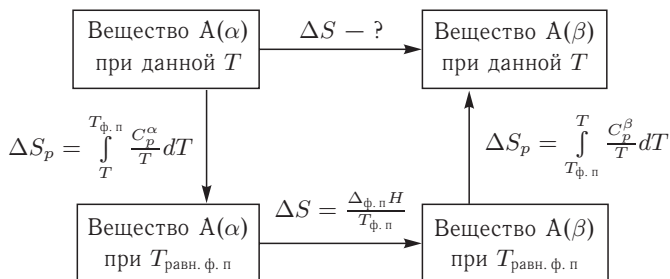
$$\Delta S = \frac{1}{T} \int \delta Q_{\text{ф.п}} = \frac{\Delta_{\text{ф.п}}H}{T_{\text{ф.п}}}. \quad (4.38)$$

При плавлении и кипении теплота поглощается, поэтому энтропия в этих процессах возрастает: $S_{\text{тв}} < S_{\text{ж}} < S_{\text{г}}$. При этом энтропия окружающей среды уменьшается на величину $\Delta_{\text{ф.п}}S$, поэтому изменение энтропии Вселенной равно нулю, как и полагается для обратимого процесса в изолированной системе.

Если фазовый переход происходит при температуре, отличной от температуры равновесного фазового перехода, то использовать формулу (4.38) нельзя, так как согласно второму началу термодинамики при необратимых процессах

$$dS > \frac{\delta Q}{T_{\text{ф.п}}}. \quad (4.39)$$

В таких случаях для расчета энтропии используют ее свойство функции состояния, рассматривая цикл (см. ч. 2, пример 4-4):



4) Смешение идеальных газов при постоянных температуре и давлении

Если n_1 молей одного газа, занимающего объем V_1 , смешиваются с n_2 молями другого газа, занимающего объем V_2 , то общий объем будет равен $V_1 + V_2$, причем газы расширяются независимо друг от друга и занимают весь объем, поэтому

общее изменение энтропии равно сумме изменений энтропии каждого газа:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = -(n_1 + n_2) R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (4.40)$$

где x_i — мольная доля i -го газа в полученной газовой смеси. Изменение энтропии (4.40) всегда положительно, так как все $\ln x_i < 0$, поэтому идеальные газы всегда смешиваются необратимо. График зависимости энтропии смешения от состава при постоянной температуре представлен на рис. 4.3.б.

Если при тех же условиях смешиваются две порции одного и того же газа, то уравнение (4.40) уже неприменимо. Никаких изменений в состоянии системы при этом не наблюдается, следовательно, $\Delta S = 0$. Формула (4.40) не содержит никаких индивидуальных параметров газов, поэтому, казалось бы, должна быть применима и к смешению одинаковых газов. Это противоречие называют *парадоксом Гиббса*. Статистическая природа этого парадокса будет рассмотрена в гл. 4.

5) Изменение энтропии при химической реакции

Разность мольных энтропий продуктов реакции и реагентов, взятых в стандартных состояниях, называется *стандартной энтропией реакции*. Для реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

стандартная энтропия реакции равна разности абсолютных стандартных энтропий продуктов и реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ. \quad (4.41)$$

Для расчета абсолютной энтропии веществ в стандартном состоянии надо знать зависимости теплоемкости C_p от температуры для каждой из фаз, а также температуры и энтальпии фазовых переходов. Так, например, абсолютная энтропия газообразного вещества в стандартном состоянии при температуре T складывается из следующих составляющих (рис. 4.4): ¹⁾

$$S_T^\circ = \int_0^{T_m} \frac{C_{p,\text{крист}}}{T} dT + \frac{\Delta_m H}{T_m} + \int_{T_m}^{T_b} \frac{C_{p,\text{жидк}}}{T} dT + \frac{\Delta_v H}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_{p,\text{газ}}}{T} dT. \quad (4.42)$$

В термодинамических таблицах обычно приводят значения абсолютной энтропии в стандартном состоянии при температуре 298 К или табулируют значения S с шагом по температуре 100 К.

Абсолютные энтропии участников реакции при давлении, отличном от стандартного, находят, интегрируя соотношение (4.30.б):

$$S_j(T, p) = S_j^\circ(T, p^\circ = 1) - \int_{p^\circ=1}^p \left(\frac{\partial V_j}{\partial T} \right)_p dp. \quad (4.43)$$

¹⁾ Обозначения: m — плавление (melting), v — испарение (vaporization), b — кипение (boiling).

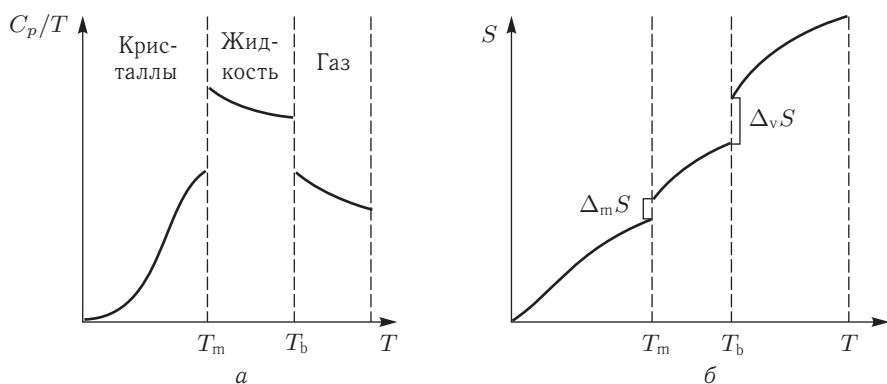


Рис. 4.4. (а) К расчету энтропии по результатам измерения теплоемкости; (б) зависимость энтропии от температуры

§ 5. Термодинамические потенциалы

Внутренняя энергия (U) и энтропия (S) относятся к классу *характеристических функций*. Напомним, что функция называется характеристической, если все термодинамические свойства гомогенной системы могут быть выражены непосредственно через нее и ее частные производные по соответствующим (естественным) переменным. Характеристические функции, по определению, содержат в себе всю термодинамическую информацию о системе. Но не все они удобны для решения практических задач. Так, естественными переменными энтропии являются объем, количества веществ и внутренняя энергия. Последнюю невозможно измерить, а следовательно, нельзя проконтролировать ее изменение в ходе интересующего процесса; то же самое относится и к самой энтропии. В связи с этим возникает задача:

вместо $U(S, V, \mathbf{n})$ и $S(U, V, \mathbf{n})$ ввести другие функции, независимыми переменными которых были бы экспериментально измеримые температура, давление, объем и количество вещества, при этом новые функции должны сохранить практически важные свойства энтропии и внутренней энергии — их характеристичность¹⁾ и возможность предсказания направленности процессов.

Если внимательно посмотреть на фундаментальные уравнения Гиббса (4.7) и (4.8), то можно заметить, что «удобные» переменные представляют собой производные внутренней энергии или энтропии по их естественным (и не всегда «удобным») переменным. Следовательно, надо обратиться к таким математическим преобразованиям, которые позволили бы перейти от естественных переменных S, V, \mathbf{n} или U, V, \mathbf{n} к соответствующим частным производным от функций U и S . В математике такой переход осуществляют с помощью *преобразований Лежандра*. Суть этих преобразований заключается в переходе от функции одних переменных $Z(X_1, X_2, \dots, X_n)$ к другой функции $\psi(Y_1, Y_2, \dots, Y_n)$, аргумен-

¹⁾ Сохранение характеристичности означает, что из данной характеристической функции с помощью некоторых преобразований мы получаем другую, из которой исходная функция восстанавливается однозначно, т. е. при этом в ней сохраняется вся исходная термодинамическая информация о системе.

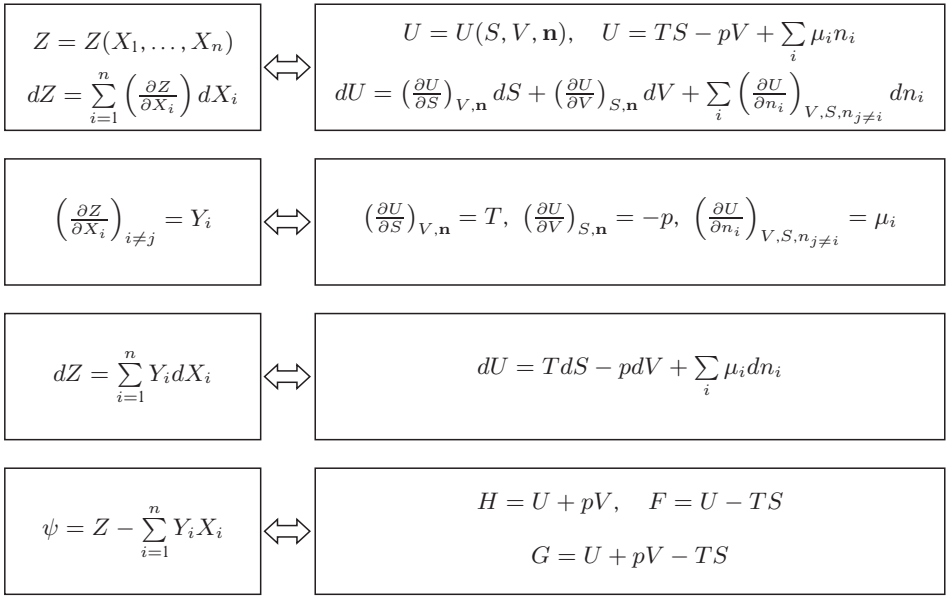


Рис. 5.1. Схема преобразований Лежандра функций Z и U

тами которой являются производные исходной функции Z по ее переменным, т. е. $Y_i = (\partial Z / \partial X_i)_{X_{i \neq j}}$. Преобразования Лежандра являются примером математических однозначно обратимых контактных преобразований. В процессе их осуществления сохраняется вся математическая и физическая информация, содержащаяся в исходной функциональной зависимости. Достаточным условием существования таких преобразований является отличие от нуля определителя

$$\left| \frac{\partial^2 Z}{\partial X_i \partial X_j} \right| = \frac{\partial(Y_1, \dots, Y_n)}{\partial(X_1, \dots, X_n)} \neq 0. \quad (5.1)$$

Схема преобразований Лежандра в общем случае нескольких переменных и применительно к внутренней энергии приведена на рис. 5.1. В результате проведенных математических операций вводятся три термодинамических потенциала — энтальпия, энергия Гельмгольца и энергия Гиббса:

$$H(S, p, n) = U + pV, \quad (5.2.a)$$

$$F(T, V, n) = U - TS, \quad (5.2.б)$$

$$G(T, p, n) = U + pV - TS = H - TS = F + pV. \quad (5.2.в)$$

В скобках указаны естественные переменные перечисленных функций. Все эти потенциалы не имеют абсолютного значения, поскольку определены с точностью до постоянной, которая равна внутренней энергии при абсолютном нуле. Все они имеют размерность энергии [Дж, Дж · моль⁻¹].

Зависимость термодинамических потенциалов от их естественных переменных описывается соответствующими *фундаментальными уравнениями Гиббса*. Для внутренней энергии фундаментальное уравнение приведено в преды-

дущем параграфе (см. уравнение (4.7)), для остальных термодинамических потенциалов их можно записать в трех эквивалентных формах:

$$\begin{aligned} dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,n} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n} dp + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,S,n_{j \neq i}} dn_i = \\ &= TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (5.3.a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n} dV + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_{j \neq i}} dn_i = \\ &= -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (5.3.б) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j \neq i}} dn_i = \\ &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (5.3.в) \end{aligned}$$

Перечисленные выше соотношения получаются при дифференцировании функций H , F или G и последующих преобразованиях с использованием уравнения (4.7). Например, для энтальпии:

$$\begin{aligned} dH &= d(U + pV) = dU + pdV + Vdp = \\ &= TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i + pdV + Vdp = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i. \end{aligned}$$

Наибольшее значение в практических термодинамических расчетах имеют энергия Гельмгольца F и энергия Гиббса G , так как их естественные переменные наиболее удобны для измерения и фиксации в ходе химических превращений. Функциям F и G можно приписать дополнительный физико-химический смысл. Изменение энергии Гельмгольца в каком-либо процессе при $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ равно максимальной работе, которую может совершить система при обратимом процессе:

$$F_1 - F_2 = -W_{\text{max}}. \quad (5.4.a)$$

Таким образом, энергия F равна той части внутренней энергии ($U = F + TS$), которая может превратиться в работу. Аналогично, изменение энергии Гиббса в каком-либо процессе при $T = \text{const}$, $p = \text{const}$ равно максимальной полезной (т. е. немеханической) работе, которую может совершить система в этом процессе:

$$G_1 - G_2 = -W_{\text{полезн}}. \quad (5.4.б)$$

Характеристичность термодинамических потенциалов

Свойство характеристичности термодинамических потенциалов, полученных в результате преобразований Лежандра, проиллюстрируем на примере энергии Гиббса (рис. 5.2). Используя функцию G и ее частные производные по p , T и n , можно наиболее простым способом выразить остальные термодинамиче-

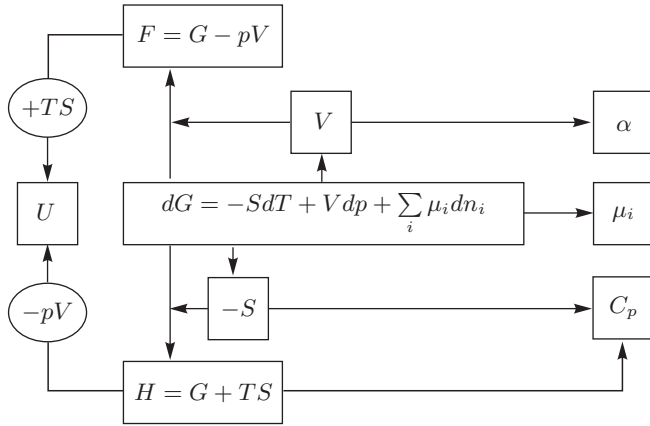


Рис. 5.2. Связь между характеристической функцией — энергией Гиббса — и другими термодинамическими свойствами системы

ские свойства системы. Так, непосредственно из фундаментального уравнения определяют энтропию, объем и химический потенциал:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \mathbf{n}}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{n}}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}. \quad (5.5)$$

Энергию Гельмгольца, внутреннюю энергию и энтальпию находят комбинацией уравнений (5.2) и (5.5):

$$F = G - pV = G - p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{n}}, \quad (5.6.a)$$

$$U = G + TS - pV = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \mathbf{n}} - p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{n}}, \quad (5.6.b)$$

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \mathbf{n}} = -T^2 \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_{p, \mathbf{n}} = \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)} \right)_{p, \mathbf{n}}. \quad (5.6.b)$$

Последнее соотношение получило название *уравнения Гиббса–Гельмгольца*. Термические коэффициенты находят дифференцированием первых производных энергии Гиббса, например:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, \mathbf{n}} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p, \mathbf{n}}, \quad (5.7.a)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, \mathbf{n}} = \frac{(\partial^2 G / \partial T \partial p)_{\mathbf{n}}}{(\partial G / \partial p)_{T, \mathbf{n}}}. \quad (5.7.b)$$

Аналогичные операции можно провести и для остальных термодинамических функций.

В предыдущем параграфе при перечислении особенностей фундаментальных уравнений Гиббса как уравнений характеристических отмечалась возможность установления взаимосвязи между термодинамическими функциями и независимыми переменными с помощью *соотношений Максвелла*. Ниже приведены некоторые из них, широко используемые при решении практических задач. При

перекрестном дифференцировании уравнений (5.3) получаются три соотношения:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad (5.8.a)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad (5.8.б)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T. \quad (5.8.в)$$

Аналогичные равенства можно записать и для любых других термодинамических переменных, если воспользоваться условиями равенства смешанных производных функций состояния.

Термодинамические потенциалы как критерии направленности процесса

Термодинамические потенциалы, как и энтропия, и внутренняя энергия, могут быть использованы для предсказания направления самопроизвольных процессов. Справедливость этого утверждения доказывается ниже на примере энергии Гельмгольца.

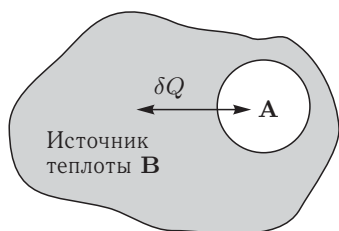


Рис. 5.3. К доказательству минимальности энергии Гельмгольца системы при изохорно-изотермических процессах

Аналогичные рассуждения можно провести и для остальных потенциалов. Так как изначально направление процесса определяется изменением энтропии изолированной системы, то при доказательстве будем опираться на второе начало термодинамики.

Рассмотрим систему **A**, для которой фиксированы температура и объем (рис. 5.3).

Для обеспечения изотермичности эта система должна находиться в тепловом контакте с источником теплоты **B**, который следует включить в расширенную изолированную систему. При протекании изохорно-изотермического процесса изменение энтропии системы составит ΔS_A . Так как объем системы фиксирован, в ходе процесса система получит (или отдаст) теплоисточнику количество теплоты

$$Q_A = \Delta U_A = -Q_B,$$

При этом энтропия источника изменится на

$$\Delta S_B = \frac{Q_B}{T} = -\frac{\Delta U_A}{T}.$$

Общее изменение энтропии всех участников процесса в изолированной системе составит

$$\Delta S_{\text{общее}} = \Delta S_A + \Delta S_B = \Delta S_A - \frac{\Delta U_A}{T}, \quad dT = 0, \quad dV = 0.$$

В соответствии со вторым законом термодинамики

$$\Delta S_{\text{общее}} = \Delta S_A - \frac{\Delta U_A}{T} \geq 0.$$

Последнее неравенство равносильно

$$\Delta U_A - T\Delta S_A \leq 0, \quad \Delta(U - TS)_A \leq 0, \quad \Delta F_{\text{сист}} \leq 0.$$

Следовательно, при протекании самопроизвольных процессов возрастание энтропии в изолированной системе эквивалентно убыли энергии Гельмгольца в системе фиксированного объема и температуры. Аналогично можно доказать, что любой термодинамический потенциал в необратимых процессах *при постоянстве естественных переменных* уменьшается и достигает минимума при равновесии (табл. 5.1).

Таблица 5.1. Термодинамические потенциалы как критерии направленности процесса

Потенциал	Естественные переменные	Условие самопроизвольности	Условия равновесия
U	$S = \text{const}, V = \text{const}, n_i = \text{const}$	$dU < 0$	$dU = 0, d^2U > 0$
H	$S = \text{const}, p = \text{const}, n_i = \text{const}$	$dH < 0$	$dH = 0, d^2H > 0$
F	$T = \text{const}, V = \text{const}, n_i = \text{const}$	$dF < 0$	$dF = 0, d^2F > 0$
G	$T = \text{const}, p = \text{const}, n_i = \text{const}$	$dG < 0$	$dG = 0, d^2G > 0$

Условия стабильности (устойчивости)

Соотношения, записанные в последнем столбце табл. 5.1, представляют собой условия устойчивого равновесия, справедливые как для стабильного, так и метастабильного равновесий. Их называют *критериями устойчивости фазы* относительно бесконечно малых изменений состояния системы. Минимум термодинамического потенциала соответствует положительному значению второй производной функции U , H , F или G . Если воспользоваться фундаментальным уравнением Гиббса для функции U , то условие $d^2U > 0$ равносильно

$$dTdS - dpdV + \sum d\mu_i dn_i > 0. \quad (5.9)$$

В левую часть выражения (5.9) входит $K + 2$ слагаемых, каждое из которых является произведением двух сопряженных переменных — обобщенных сил и координат.¹⁾ Если поочередно фиксировать по одному параметру в каждой из $K + 1$ пары, то можно получить *частные условия термической, механической и химической (фазовой) устойчивости*:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,n} > 0 \Leftrightarrow \frac{C_V}{T} > 0, \quad C_V > 0, \quad (5.10.a)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,n} < 0, \quad (5.10.b)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} > 0. \quad (5.10.b)$$

Записанные выше соотношения означают, что для устойчивой равновесной фазы теплоемкость должна быть положительной ($C_V/T > 0$, $C_V > 0$), давление

¹⁾ K — число компонентов системы.

и объем должны изменяться антибатно, а химический потенциал i -го компонента должен возрасть при увеличении количества i -го вещества в системе при постоянных $p, T, n_{j \neq i}$. Из неравенства (5.9) следуют условия устойчивости и при других фиксированных переменных, например:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} > 0, \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j \neq i}} > 0, \quad (5.10.г)$$

но они представляют меньший интерес с точки зрения решения прикладных задач. С иллюстрациями записанных выше критериев устойчивости мы уже сталкивались ранее при рассмотрении изотерм Ван-дер-Ваальса (см. рис. 2.4.б). На участках изотерм, ограниченных спинодальной кривой, выполняется неравенство

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,n} > 0,$$

что соответствует области абсолютной неустойчивости фазы. К условию химической (фазовой) устойчивости при изменении состава системы мы еще вернемся позднее при рассмотрении растворов (см. рис. 6.7).

Если воспользоваться более строгими математическими формулировками, то положительное значение d^2U означает, что квадратичная форма, образованная из вариаций второго порядка, должна быть положительна. Это возможно тогда и только тогда, когда определитель формы

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial n_1 \partial S} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial n_{K-1} \partial S} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n_1} & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n_{K-1}} & \cdots & \cdots & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial n_{K-1}^2} \end{vmatrix} \quad (5.11)$$

и все его диагональные миноры положительны.¹⁾ Запись (5.11) представляет собой общую формулировку условий стабильности. Из нее как частные случаи следуют условия (5.10).

Условия устойчивости играют важнейшую роль в химии вообще и материаловедении в частности. Любое новое синтезированное вещество или созданный на его основе материал обязательно проверяется на предмет его термодинамической устойчивости. Без этого нет гарантий, что в процессе эксплуатации материал не потеряет свои функциональные свойства, что может привести к неприятным неожиданностям, а иногда и к катастрофическим последствиям. Сведения об областях устойчивости термодинамических систем широко используются при выборе оптимальных условий осуществления технологических процессов и режимах эксплуатации конструкционных и функциональных материалов.

¹⁾ Более подробно этот материал изложен, например, в учебнике *Мюнстер А.*, Химическая термодинамика. — М.: Мир, 1971, гл. 6.

Расчет изменения энергии Гиббса и энергии Гельмгольца для различных процессов

1) Изменение энергий Гиббса и Гельмгольца при изменении температуры

Зависимость энергий Гиббса и Гельмгольца от температуры в закрытых системах может быть определена с помощью фундаментальных уравнений (5.3.б,в) или с помощью *уравнения Гиббса–Гельмгольца* (5.6.в). Для внутренней энергии последнее может быть записано в виде соотношения

$$\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2}. \quad (5.12)$$

Из фундаментальных уравнений при фиксированных составе и давлении или объеме системы следует, что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S_V, \quad (5.13.a)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S_p. \quad (5.13.б)$$

Абсолютная энтропия (но не ее изменение в ходе реакции!) всегда положительна, поэтому рост температуры сопровождается уменьшением энергий Гиббса и Гельмгольца системы при постоянных p или V соответственно. Так как вторые производные в обоих случаях отрицательны

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = -\left(\frac{\partial S_V}{\partial T}\right)_V = -\frac{C_V}{T} < 0, \quad (5.14.a)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S_p}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T} < 0, \quad (5.14.б)$$

то кривые $G(T)$ и $F(T)$ обращены выпуклостью от оси абсцисс (рис. 5.4). Точный вид температурной зависимости функций G и F определяется теплоемкостью системы.

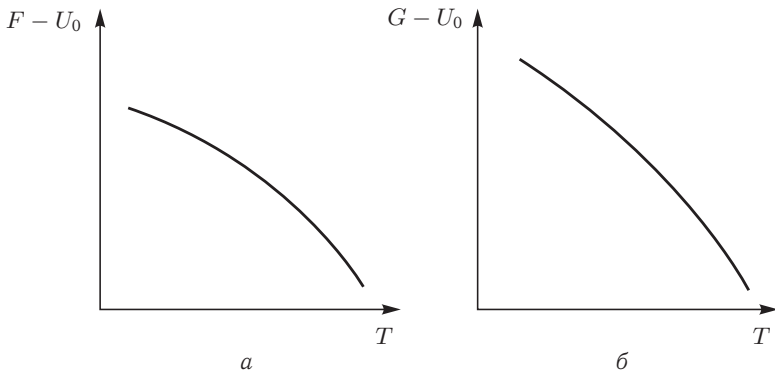


Рис. 5.4. Зависимости от температуры энергии Гельмгольца (при $V = \text{const}$) (а); энергии Гиббса (при $p = \text{const}$) (б)

2) Изменение энергий Гиббса и Гельмгольца при изотермическом расширении или сжатии

Зависимость энергий Гиббса и Гельмгольца от давления и объема при постоянной температуре может быть определена интегрированием производных

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p, \quad (5.15.a)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V. \quad (5.15.б)$$

В первом случае получается график убывающей функции, обращенный выпуклостью в сторону оси абсцисс, во втором — функция возрастает. Для восстановления конкретного вида этой зависимости $G(p)$ или $F(V)$ необходимо знать уравнение состояния фазы. Так, для идеального газа

$$F(V_2) - F(V_1) = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}, \quad (5.16.a)$$

$$G(p_2) - G(p_1) = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (5.16.б)$$

Аналитические выражения для расчета энергии Гельмгольца реальных систем, описываемых уравнениями состояния Ван-дер-Ваальса, Редлиха–Квонга и Пенга–Робинсона, приведены в качестве примера в табл. 5.2.¹⁾ Аналогичные выражения для энергии Гиббса можно получить прибавлением к функции $F(T, V)$ слагаемого pV .

Таблица 5.2. Энергия Гельмгольца реальных газов, описываемых различными уравнениями состояния

Тип уравнения состояния	Энергия Гельмгольца ($F(T, V)$)
Ван-дер-Ваальса	$F(T, V) = F^*(T) - \frac{a}{V} - RT \ln(V - b)$
Редлиха–Квонга	$F(T, V) = F^*(T) - RT \ln(V - b) - \frac{a}{b\sqrt{T}} \cdot \ln \frac{V + b}{V}$
Пенга–Робинсона	$F(T, V) = F^*(T) - RT \ln(V - b) + \frac{a}{2b\sqrt{2}} \ln \frac{V + b(1 - \sqrt{2})}{V + b(1 + \sqrt{2})}$

Если $p_1 = p^\circ = 1$ бар, то говорят о *стандартной энергии Гиббса*, G° . В некоторых случаях используют понятие стандартной энергии Гельмгольца (F^*), однако следует помнить, что в термодинамике объем, в отличие от давления, не стандартизуется, в этом случае речь идет только об указании уровня отсчета свойств функции F при интегрировании уравнения (5.16.a).

На рис. 5.5 приведены графики зависимостей энергии Гельмгольца от объема и энергии Гиббса от давления при $T = \text{const}$ для конденсированной фазы и газа.

¹⁾ Вид уравнения состояния см. (2.8.в).

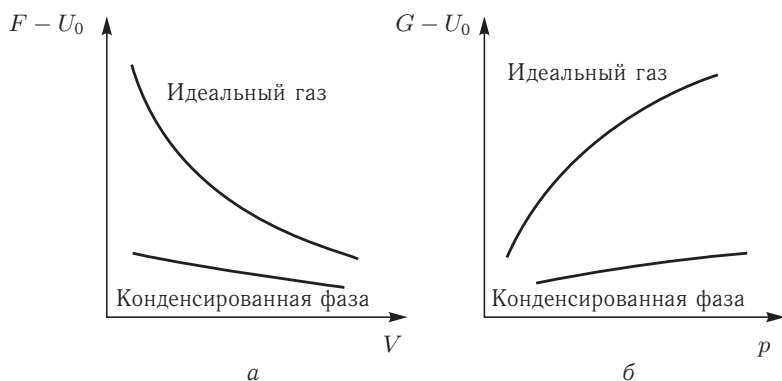


Рис. 5.5. Изотермические зависимости энергии Гельмгольца от объема (а), энергии Гиббса от давления (б)

3) Изменение энергий Гиббса и Гельмгольца при фазовых превращениях

Изменение энергий Гельмгольца и Гиббса при фазовых превращениях удобнее всего проиллюстрировать с помощью графиков зависимостей $F(T)$ и $G(T)$ (рис. 5.6). При обратимом фазовом превращении энергии сосуществующих фаз одинаковы и

$$\Delta_{\text{ф.п}} F(T_{\text{ф.п}}) = 0, \quad \Delta_{\text{ф.п}} G(T_{\text{ф.п}}) = 0. \quad (5.17)$$

При любой температуре T^* , отличной от температуры обратимого фазового превращения, изменения энергии Гельмгольца и Гиббса отличны от нуля. На рис. 5.6 им соответствуют вертикальные отрезки АВ (ниже $T_{\text{ф.п}}$) и CD (выше $T_{\text{ф.п}}$). В первом случае $\Delta F_{\text{ф.п}} < 0$, во втором $\Delta G_{\text{ф.п}} > 0$.

4) Изменение энергий Гиббса и Гельмгольца при химической реакции

Расчет изменения функций F и G в химических реакциях

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

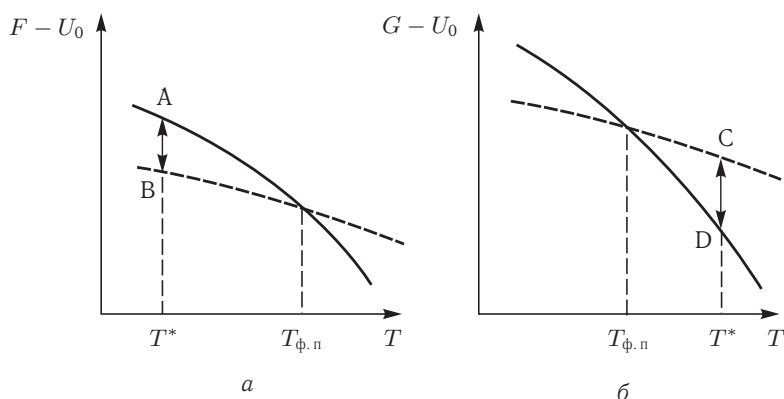


Рис. 5.6. Фазовые превращения: изменение энергии Гельмгольца ($V = \text{const}$) (а), изменение энергии Гиббса ($p = \text{const}$) (б)

можно проводить разными способами. Рассмотрим три из них на примере энергии Гиббса.

I. По определению, $G = H - TS$. Если продукты реакции и исходные вещества находятся при одинаковой температуре, то изменение энергии Гиббса в химической реакции ¹⁾ равно

$$\Delta_r G_T = \sum_i \nu_i G_i(T) = \Delta_r H_T - T \Delta_r S_T. \quad (5.18.a)$$

В стандартных условиях

$$\Delta_r G_T^\circ = \sum_i \nu_i G_i^\circ(T) = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ. \quad (5.18.b)$$

II. Аналогично тепловому эффекту реакции, изменение энергии Гиббса можно рассчитать, используя стандартные энергии Гиббса образования реагентов и продуктов:

$$\Delta_r G_T^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ(T) \quad (5.19.a)$$

или

$$\Delta_r G_T^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ - T \left[\sum_i \nu_i S_i^\circ \right]. \quad (5.19.b)$$

Для расчета энергии Гиббса реакции при условиях, отличных от стандартных, используют соотношение (5.16.b), применяя к функции $G(p)$ оператор химической реакции Δ_r .

III. Для расчета энергии Гиббса реакции удобно использовать так называемую *приведенную энергию Гиббса* или Φ -потенциал:

$$\Phi^\circ = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(0)}{T}, \quad (5.20.a)$$

$$\Phi^{\circ'} = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(298)}{T}. \quad (5.20.b)$$

Приведенный потенциал имеет размерность $[\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}]$, численные значения этой функции для интересующего вещества при разных температурах можно найти в специализированных термодинамических справочниках. Для расчета стандартной энергии Гиббса реакции с помощью Φ -потенциала используют формулы (5.21):

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(0) - T \Delta_r \Phi^\circ, \quad (5.21.a)$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) - T \Delta_r \Phi^{\circ'}. \quad (5.21.b)$$

Изменение энергии Гельмгольца химической реакции связано с энергией Гиббса соотношением

$$\Delta_r G = \Delta_r F + \Delta \nu RT, \quad (5.22)$$

где $\Delta \nu$ — изменение количества молей газообразных веществ в ходе реакции. Для реакций в конденсированной фазе эти две величины практически одинаковы

$$\Delta_r G \cong \Delta_r F. \quad (5.23)$$

¹⁾ Напоминаем, что стехиометрические коэффициенты принимаются положительными для продуктов реакции и отрицательными — для реагентов.

Глава II

ПРИЛОЖЕНИЯ

ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 6. Термодинамика растворов неэлектролитов

Раствор — фаза переменного состава. Состав растворов принято выражать в мольных долях, в массовых процентах, в молях растворенного вещества на литр раствора (молярность) или на килограмм растворителя (моляльность), а также в грамм-эквивалентах растворенного вещества на литр раствора (нормальность¹⁾). Формулы для расчета различных концентраций приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1. Различные концентрационные шкалы

Массовая доля w_i (g_i — масса i -го компонента)	$w_i = g_i / \sum g_i$
Мольная доля x_i (n_i — количество i -го вещества в молях)	$x_i = n_i / \sum n_i$
Моляльность m_i — количество i -го компонента (в молях) в 1 кг (1000 г) растворителя (g_1 — масса растворителя)	$m_i = \frac{1000n_i}{g_1}$
Молярность c_i — количество i -го компонента (в молях) в 1 л раствора	$c_i = \frac{n_i}{V}$

Для пересчета концентраций можно воспользоваться следующими соотношениями (индекс 1 относится к растворителю, 2 — к растворенному веществу):

$$\text{молярность} \rightarrow \text{моляльность} : m = \frac{1000c}{1000\rho - cM_2};$$

$$\text{моляльность} \rightarrow \text{мольная доля} : x_i = \frac{m_i}{m_i + 1000/M_1},$$

где ρ — плотность раствора, M_i — молярная масса i -го компонента раствора.

В химии принято несколько способов классификации растворов по различным признакам. Так, по агрегатному состоянию различают *газообразные, жидкие и твердые* растворы. Самым привычным для нас газовым раствором является воздух. В отличие от конденсированных фаз газовые растворы расслаиваются только в исключительных, далеких от повседневной жизни, условиях,

¹⁾ Концентрационная шкала нормальности, как и г-экв не рекомендована к использованию ИЮПАК, однако в электрохимических и некоторых калориметрических работах она по-прежнему присутствует. Грамм-эквивалент химического элемента численно равен частному от деления атомной массы элемента на его валентность.

в то время как потеря устойчивости твердых или жидких растворов часто наблюдается на практике и широко используется при разработке некоторых технологий, например разделения веществ.

В термодинамике различают растворы *идеальные*, *предельно разбавленные* и *реальные*. Идеальный газовый раствор — это раствор, образованный идеальными газами. Энергия взаимодействия частиц такого раствора пренебрежимо мала по сравнению с полной энергией системы. Для смеси K идеальных газов выполняются *закон Дальтона*

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_K \quad (6.1)$$

и *закон Амага*

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_K, \quad (6.2)$$

где p_i — парциальное давление i -го компонента, V_i — парциальный объем. *Парциальным давлением* компонента p_i называется давление, которое производил бы данный компонент, находясь в том же количестве, в том же объеме и при той же температуре, что и в смеси. Следует помнить, что при формулировке законов Дальтона и Амага предполагается, что два параметра (T , V или p) фиксированы.

Под идеальным конденсированным раствором обычно понимают раствор, для компонентов которого при всех составах и температурах выполняется *закон Рауля*:

давление пара компонента над раствором пропорционально его мольной доле в растворе

$$p_i = p_i^s x_i, \quad (6.3.a)$$

где p_i — давление насыщенного пара компонента над раствором, p_i^s — давление насыщенного пара над чистым компонентом (индекс s означает «насыщенный» — saturated), x_i — мольная доля i -го компонента в растворе. Для бинарного раствора закон Рауля можно представить в следующем виде:

$$\frac{p_A - p_A^s}{p_A^s} = 1 - x_A = x_B, \text{ т. е.} \quad (6.3.b)$$

относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле (x_B) растворенного вещества.

Для идеального бинарного раствора, согласно закону Дальтона, общее давление пара над раствором равно сумме парциальных давлений p_A и p_B :

$$p = p_A + p_B = p_A^s x_A + p_B^s x_B = p_A^s + (p_B^s - p_A^s) x_B, \quad (6.4)$$

т. е. давление пара линейно зависит от состава раствора.

В *реальных предельно разбавленных* растворах для растворителя выполняется закон Рауля, а для растворенного вещества — *закон Генри*:

$$p_B = K_{Г,B} x_B, \quad (6.5)$$

где $K_{Г,B}$ — константа Генри ([Па, бар, атм]). В идеальных растворах закон Генри совпадает с законом Рауля ($K_{Г,B} = p_B^s$). В реальных растворах могут наблюдаться различные отклонения от закона Рауля (рис. 6.1).

Области выполнения законов Рауля и Генри для реальных систем зависят от того, насколько сильно отличаются свойства реального раствора от идеального.

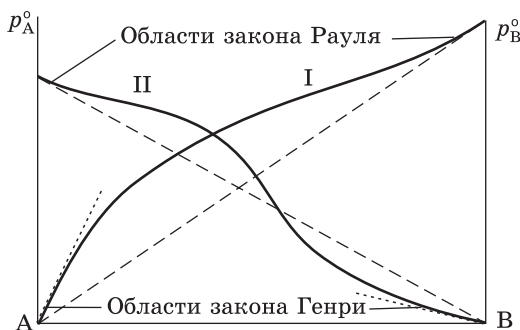


Рис. 6.1. Изотермы давления пара в системе с положительными (I) и знакопеременными (II) отклонениями от закона Рауля

О границах применимости закона Генри обычно судят по значениям коэффициентов активности при предельном разбавлении (γ^∞), более подробно о γ^∞ см. раздел «Способы представления конфигурационного вклада и избыточной энергии Гиббса раствора» (с. 73).

Парциальные мольные свойства

Образование раствора из компонентов сопровождается изменением термодинамических функций этой системы. Внутренняя энергия, объем, энтропия, энергия Гиббса и другие свойства гетерогенной смеси представляют собой алгебраическую сумму свойств индивидуальных веществ (компонентов). Для того чтобы свойства раствора можно было также представлять в виде суммы вкладов свойств компонентов, предложили ввести новый класс функций — *парциальные мольные свойства*. По определению, это частные производные термодинамических функций (Z) по количеству i -го компонента при фиксированных давлении, температуре и количествах остальных компонентов:

$$\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}. \quad (6.6)$$

Эти величины характеризуют изменение общего свойства фазы при добавлении 1 моля i -го компонента к бесконечно большому количеству раствора или, что эквивалентно, при добавлении бесконечно малого количества i -го вещества к 1 молю раствора. Такое соотношение гарантирует постоянство состава раствора, что принципиально важно, так как парциальные мольные свойства являются функцией состава. При $p, T = \text{const}$ экстенсивные свойства системы (например, U, S, V, F, G, C_p) являются однородными функциями первой степени количеств веществ. Для однородной функции первой степени выполняется теорема Эйлера:

$$Z = \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{n_{j \neq i}} n_i, \quad (6.7)$$

поэтому можно записать

$$Z = \sum_i \bar{Z}_i n_i, \quad (6.8)$$

где Z — любое экстенсивное свойство, \bar{Z}_i — соответствующая ему парциальная мольная величина.

Все парциальные величины определены при постоянных p и T . Например, если воспользоваться определением химического потенциала в виде

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}, \quad (6.9)$$

то энергию Гиббса при $p, T = \text{const}$ можно представить в виде суммы

$$G = \sum_i \mu_i n_i. \quad (6.10)$$

Записать аналогичное выражение для U, H, F нельзя, так как их естественные переменные помимо n_i включают не только интенсивные, но и еще одну экстенсивную переменную (S или V), поэтому производные $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}}$, $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_{j \neq i}}$, $\left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}}$, также равные химическому потенциалу, не являются парциальными величинами. Это означает, что наращивание количества вещества в системе при $V = \text{const}$ (или $S = \text{const}$) приведет к изменению интенсивных параметров, в то время как увеличение количества вещества в системе при постоянстве давления и температуры интенсивных параметров не изменяет (если сохраняется неизменным фазовый состав).

Особенности парциальных величин

Парциальные мольные свойства компонентов гомогенной смеси — это интенсивные величины, зависящие от температуры, давления и концентраций других компонентов. Соответствующие зависимости выражаются уравнениями, аналогичными соотношениям Максвелла, например:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, n_{j \neq i}} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, n_{j \neq i}} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_{j \neq i}} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{p, n_{j \neq i}} = -\bar{S}_i, \quad (6.11.a)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_{j \neq i}} = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, n_{j \neq i}} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, n_{j \neq i}} = \bar{V}_i. \quad (6.11.b)$$

Следует отметить некоторые особенности этого класса функций:

- Они характеризуют не свойство как таковое, а его изменение, поэтому в отличие от мольных величин ($Z_m = Z/n$) могут принимать любые значения (положительные, отрицательные, нулевое и даже бесконечное).

Эта особенность проиллюстрирована далее на примере парциальных мольных объемов \bar{V}_i (см. ч. 2, пример 6-3) и химического потенциала μ_B (рис. 6.2.a). Первые могут принимать отрицательные значения в отличие от мольного объема V_m , а μ_B стремится к минус бесконечности при уменьшении содержания компонента B в растворе.

- Парциальные мольные величины зависят от состава раствора, поэтому его необходимо указывать при определении численного значения парциальной величины.

Эту особенность иллюстрирует рис. 6.2.б, на котором показаны значения парциальных энтальпий компонентов при двух разных составах одного и того же раствора: $x = 0,25$ и $x = 0,5$.

- Парциальные мольные величины компонентов раствора взаимозависимы; вид этой зависимости устанавливается уравнением Гиббса–Дюгема.

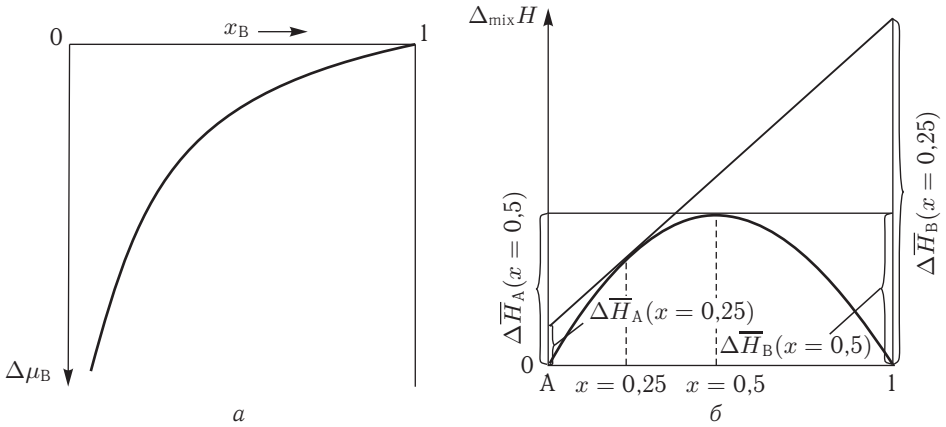


Рис. 6.2. Парциальные молярные свойства компонентов бинарного раствора: (а) химический потенциал компонента В как функция состава раствора, (б) парциальные энтальпии компонентов А и В раствора разного состава. Тонкими сплошными линиями изображены касательные к кривой $\Delta_{\text{mix}} H(x)$ при $x = 0,25$ и $0,5$

В главе I это уравнение (4.13) было получено при сопоставлении интегральной и дифференциальной форм записи внутренней энергии как функции энтропии, объема и количества вещества. Несложно показать, что уравнение Гиббса–Дюгема можно вывести не только для функции $U(S, V, \mathbf{n})$. Сравним полные дифференциалы функции $Z(T, p, \mathbf{n})$ в общем виде и записанные через парциальные молярные свойства $Z = \sum_i \bar{Z}_i n_i$:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, \mathbf{n}} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{n}} dp + \sum_i \bar{Z}_i dn_i, \quad (6.12.a)$$

$$dZ = \sum_i n_i d\bar{Z}_i + \sum_i \bar{Z}_i dn_i. \quad (6.12.б)$$

Из равенства левых частей уравнений (6.12.а) и (6.12.б) следует

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, \mathbf{n}} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{n}} dp - \sum_i n_i d\bar{Z}_i = 0. \quad (6.13.a)$$

Последнее уравнение представляет собой запись уравнения Гиббса–Дюгема в наиболее общем виде. Если принять, что $Z = G$, то придем к уравнению (4.13):

$$-SdT + Vdp - \sum_i n_i d\mu_i = 0.$$

При $p, T = \text{const}$ это уравнение переходит в

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0. \quad (6.13.б)$$

Уравнение Гиббса–Дюгема широко используется в практике термодинамических расчетов. С его помощью по известной зависимости от состава парциальной молярной величины одного компонента можно рассчитывать парциальные

величины других компонентов и далее — общие (интегральные) свойства фазы. Более подробно этот вопрос рассмотрен в следующем разделе.

Понятие «парциальное мольное свойство» в равной мере относится и к гомогенным, и к гетерогенным смесям. В последнем случае химические потенциалы компонентов в сосуществующих фазах равны, а парциальные энтропии и объем скачкообразно изменяются при переходе через границу раздела фаз. Парциальные мольные функции i -го компонента гетерогенной смеси принято обозначать двумя чертами сверху: $\overline{\overline{Z}}_{i,m}$.

Способы расчета парциальных мольных свойств

Методы определения парциальных свойств по известным *интегральным* (общим) свойствам можно условно разделить на графические и аналитические. Эти методы по сути дублируют друг друга, как это показано на схеме (рис. 6.3). В первом случае предполагается, что экспериментально измерена зависимость интегрального свойства Z от количества добавляемого компонента В (А — растворитель). Для нахождения $\overline{\overline{Z}}_B$ достаточно воспользоваться определением парциального свойства (формула (6.6)). Парциальное свойство растворителя А рассчитывают по уравнению (6.8).

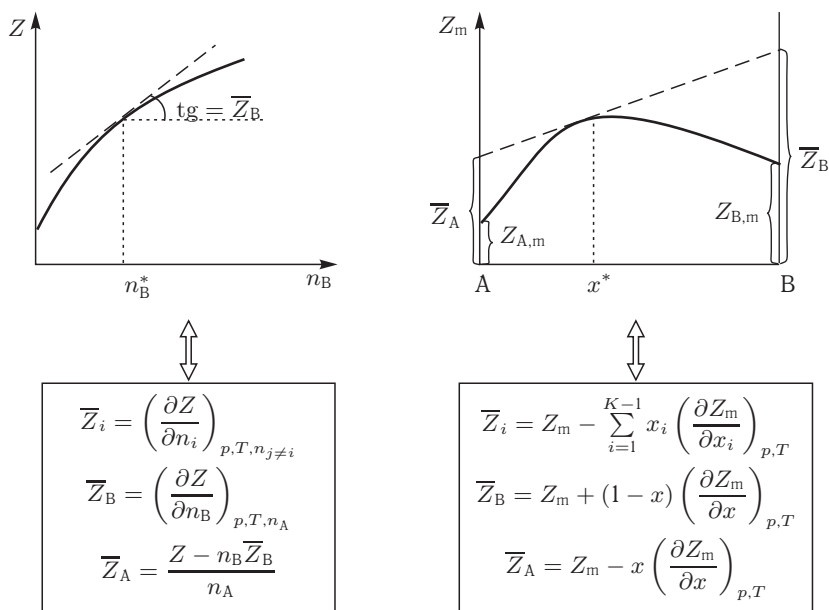


Рис. 6.3. Определение парциальных мольных свойств бинарного раствора по известной концентрационной зависимости интегрального свойства

Во втором случае состав раствора выражается в мольных долях компонента В. Парциальные свойства численно равны длинам отрезков, отсекаемых на оси ординат касательной к кривой $Z(x)$ в точке заданного состава. Аналитический аналог этого способа представлен в виде математических соотношений, которые для бинарного раствора получаются непосредственно из уравнения (6.8) при делении правой и левой частей уравнения на сумму количеств компонентов

с последующим дифференцированием полученного выражения по составу¹⁾ и проведением простейших алгебраических преобразований:

$$\begin{aligned} Z &= n_A \bar{Z}_A + n_B \bar{Z}_B, \\ Z_m &= x_A \bar{Z}_A + x_B \bar{Z}_B = (1-x) \bar{Z}_A + x \bar{Z}_B = \bar{Z}_A + x (\bar{Z}_B - \bar{Z}_A), \\ \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x} \right)_{p,T} &= \bar{Z}_B - \bar{Z}_A, \end{aligned} \quad (6.14.a)$$

$$\bar{Z}_A = Z_m - x \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x} \right)_{p,T}, \quad \bar{Z}_B = Z_m + (1-x) \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x} \right)_{p,T}. \quad (6.14.б)$$

Если известна зависимость от состава *парциального мольного свойства* одного из компонентов раствора, то аналогичную зависимость для второго можно восстановить при интегрировании уравнения Гиббса–Дюгема. С практической точки зрения наибольший интерес представляет случай, когда $Z = G$, а $\bar{Z}_i = \mu_i$. Для двухкомпонентного раствора системы А–В:

$$(1-x) d\mu_A + x d\mu_B = 0, \quad (6.15.a)$$

$$d\mu_B = -\frac{(1-x)}{x} d\mu_A. \quad (6.15.б)$$

Чтобы в результате интегрирования получались величины, имеющие физический смысл, в качестве нижнего предела следует выбирать химический потенциал чистого компонента В, т. е. интегрировать выражение (6.15.б) по составу от $x = 1$ до текущего значения x . Практические неудобства, которые возникают при этом, связаны с предельным поведением функции $\mu_A(x_A \rightarrow 0)$ (см. рис. 6.2.а). Способы решения этой задачи рассмотрены в примере 6-1 (см. ч. 2).

Химический потенциал

Химический потенциал представляет собой частную производную термодинамических потенциалов по количеству i -го компонента при фиксированных естественных переменных:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}}, \quad (6.16)$$

т. е. он показывает, насколько изменяется соответствующий термодинамический потенциал при добавлении бесконечно малого количества i -го компонента к 1 молью раствора.

Для того чтобы можно было использовать химический потенциал при решении практических задач, необходимо установить вид его зависимости от измеримых термодинамических переменных — температуры, давления и состава. Химический потенциал — парциальная мольная энергия Гиббса; формулы, справедливые для функции G , можно использовать и для функции μ_i , дифференцируя соответствующие зависимости по количеству i -го компонента (см., например, соотношения (6.11.а) и (6.11.б)).

¹⁾ Для бинарного раствора $x_A + x_B = 1$.

Идеальные газовые смеси

В идеальных газовых смесях количество компонента и его парциальное давление прямо пропорциональны друг другу, поэтому для установления вида зависимости химического потенциала от состава можно воспользоваться соотношением (6.11.6). Интегрируя уравнение (6.11.6) от $p^\circ = 1$ бар до текущего значения парциального давления p_i , с учетом закона Амага (6.2) получаем:

$$\mu_i(T, p) - \mu_i^\circ(T, p^\circ = 1 \text{ бар}) = \int_1^{p_i} \bar{V}_i dp = \int_1^{p_i} \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{p_i}{p^\circ = 1}, \quad (6.17.a)$$

где $\mu_i^\circ(T)$ — стандартный химический потенциал i -го газа, т. е. его потенциал в состоянии чистого вещества при заданной температуре и давлении 1 бар. Так как при выборе уровня отсчета химического потенциала газа давление фиксировано, μ_i° является функцией только температуры. Выражение (6.17.a) с учетом закона Дальтона преобразуется к виду

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ = 1} = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{p}{p^\circ = 1} + RT \ln y_i, \quad (6.17.6)$$

где y_i — мольная доля i -го вещества в газовой смеси, p — общее давление в системе.

Реальные газовые смеси

Рассуждения, проведенные выше, можно было бы попытаться распространить и на случай реальных газов, воспользовавшись, например, вириальным уравнением состояния:

$$\begin{aligned} \mu_i(T, p) - \mu_i^\circ(T, p^\circ = 1 \text{ бар}) &= \int_1^{p_i} \bar{V}_i dp \approx \\ &\approx RT \int_1^{p_i} \left(\frac{1}{p} + B(T) + C(T)p + \dots \right) dp = RT \ln \frac{p_i}{p^\circ = 1} + f(T, p). \end{aligned}$$

При этом придется прибегнуть к ряду допущений, так как для реальных газов, вообще говоря, условия аддитивности (6.1) и (6.2) не выполняются. Чтобы при описании реальных смесей сохранить простую математическую форму, которую имеют термодинамические зависимости для идеального газа, Г. Н. Льюис предложил вместо парциального давления использовать *летучесть* (или *фугитивность*) f_i :

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{f_i}{p^\circ = 1}. \quad (6.18)$$

Стандартные состояния реального и идеального газа совпадают, поэтому в уравнениях 6.17 и (6.18) фигурирует одно и то же слагаемое $\mu_i^\circ(T)$.

Летучесть можно определить как давление, которое должна производить реальная система, чтобы оказывать такое же действие, как идеальная система; поэтому иногда летучесть называют «исправленным давлением»; размерности

этих величин совпадают. С уменьшением давления свойства реального газа приближаются к свойствам идеального, т. е.

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1. \quad (6.19)$$

Летучесть зависит от температуры и давления газа, а для смеси газов — и от состава смеси. Очень часто для характеристики отклонения от идеального поведения используют понятие *коэффициента летучести* γ :

$$\gamma = \frac{f}{p}. \quad (6.20)$$

Зависимость летучести от температуры и давления описывается выражениями

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_p = - \frac{H_m - H_m^\circ}{RT^2}, \quad (6.21.a)$$

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T = \frac{V_m}{RT}, \quad (6.21.b)$$

где H_m — энтальпия 1 моля газа при заданной температуре, H_m° — энтальпия 1 моля идеального газа при тех же условиях, V_m — мольный объем газа при данных условиях.

Если известно термическое уравнение состояния, то летучести индивидуального вещества и компонента смеси могут быть рассчитаны с помощью соотношений

$$\ln f = \ln p + \frac{1}{RT} \int_0^p \left(V_m - \frac{RT}{p} \right) dp, \quad (6.22.a)$$

$$\ln f_i = \ln (y_i p) + \frac{1}{RT} \int_0^p \left(V_i - \frac{RT}{p} \right) dp. \quad (6.22.b)$$

Понятие летучести применимо к любому агрегатному состоянию вещества. Им удобно пользоваться при расчетах парожидкостных равновесий с помощью уравнений состояния. В этом случае обе фазы имеют один и тот же уровень отсчета, в результате чего условие равновесия в виде равенства химических потенциалов (4.22.в) сводится к равенству летучестей компонентов в сосуществующих фазах:

$$f_i^g(T) = f_i^l(T). \quad (6.23)$$

Идеальные конденсированные растворы

Для получения концентрационной зависимости химического потенциала идеального жидкого (или твердого раствора) можно воспользоваться условием равновесия (4.22.в). Если рассматривать сосуществование жидкости и пара, то равенство химических потенциалов i -го компонента с учетом выражения (6.17.а) запишется в виде

$$\mu_i^l(T, p, x) = \mu_i^{o,g}(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ}.$$

Для идеальных растворов во всей области составов выполняется закон Рауля (6.3), поэтому последнее уравнение можно преобразовать:

$$\mu_i^l(T, p, x) = \left(\mu_i^{\circ, g}(T) + RT \ln \frac{p_i^s}{p^\circ} \right) + RT \ln x_i,$$

где p_i^s — давление насыщенного пара индивидуального вещества при температуре T . Если слагаемое в скобках принять за стандартный химический потенциал компонента жидкого раствора, то приходим к следующему выражению для химического потенциала i -го компонента идеальной жидкости:

$$\mu_i^l(T, p, x) = \mu_i^{\circ, l}(T, p) + RT \ln x_i, \quad (6.24)$$

где μ_i° является функцией не только температуры, но и давления. Выражение (6.24) можно также получить при анализе свойств разбавленных растворов методами статистической физики.

Разность стандартных химических потенциалов i -го компонента газообразного и жидкого растворов:

$$\mu_i^{\circ, g}(T) - \mu_i^{\circ, l}(T) = \Delta G_i^{l \rightarrow g} = -RT \ln \frac{p_i^s}{p^\circ} \quad (6.25)$$

представляет собой не что иное, как изменение мольной энергии Гиббса индивидуального вещества при переходе его из жидкого в парообразное состояние. В термодинамике такие величины принято называть *параметрами стабильности*. Графическая интерпретация этого понятия дана на рис. 6.4; сплошной линией изображена температурная зависимость энергии Гиббса β -фазы некоторого вещества, штриховая линия соответствует аналогичной зависимости для α -фазы.

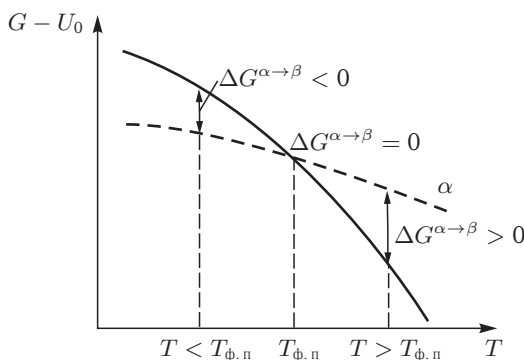


Рис. 6.4. Иллюстрация понятия «параметр стабильности» фазы β относительно α ($\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}$)

Реальные конденсированные растворы

Для представления концентрационной зависимости химического потенциала i -го компонента реального раствора используют тот же искусственный прием, как и в случае реальных газов: вместо концентрации вводят понятие *активности* (a_i):

$$\mu_i^l(T, p, x) = \mu_i^{\circ, l}(T, p) + RT \ln a_i. \quad (6.26)$$

Активность a_i — безразмерная величина, которая может быть представлена в виде произведения мольной доли x_i компонента на его коэффициент активности γ_i :

$$a_i = \gamma_i x_i. \quad (6.27.a)$$

Если активность выражать через другие концентрации, соответственно будет изменяться и активность, и значение коэффициента активности, что иллюстрирует рис. 6.5:¹⁾

$$a_m = \gamma_m m = \exp\left(\frac{\mu - \mu_m^\circ}{RT}\right); \quad a_c = \gamma_c c = \exp\left(\frac{\mu - \mu_c^\circ}{RT}\right). \quad (6.27.б)$$

Коэффициенты активности — также безразмерные величины, они характеризуют работу, которую надо совершить при перемещении i -го компонента из идеального раствора в реальный при постоянной температуре, давлении и концентрации. Для того чтобы в уравнении (6.27) не возникало проблем с размерностями, при расчетах следует использовать приведенные (безразмерные) концентрации, т. е. отнесенные к соответствующей единичной концентрации, например $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (c_0) или $1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ (m_0).²⁾

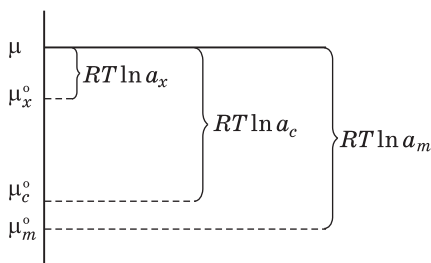


Рис. 6.5. Иллюстрация влияния выбора уровня отсчета свойств раствора на значение коэффициента активности компонента

Интегральные свойства растворов

Энергия Гиббса раствора — однородная функция первой степени количеств веществ, поэтому для фазы, содержащей K компонентов, в соответствии с теоремой Эйлера, ее можно представить в виде суммы

$$G = \sum_{i=1}^K n_i \mu_i \quad (6.28.a)$$

или для одного моля двухкомпонентного раствора

$$G_m = (1 - x) \mu_A + x \mu_B. \quad (6.28.б)$$

¹⁾ В уравнениях (6.27.б) значение μ одно и то же, а μ_m° и μ_c° — разные.

²⁾ Мы не используем символ стандартного состояния «°», так как, вообще говоря, в термодинамике нет четко регламентированного понятия «стандартная концентрация» (в отличие от понятия «стандартное давление»).

Если воспользоваться выражением для химического потенциала компонента реального конденсированного раствора, то мольная энергия Гиббса этой фазы запишется следующим образом:

$$G_m = (1-x) \{ \mu_A^\circ + RT \ln [\gamma_A (1-x)] \} + x \{ \mu_B^\circ + RT \ln (\gamma_B x) \}.$$

После выполнения простейших алгебраических преобразований приходим к выражению:

$$G_m = \{ (1-x) \mu_A^\circ + x \mu_B^\circ \} + \{ RT [(1-x) \ln (1-x) + x \ln x] \} + \{ RT [(1-x) \ln \gamma_A + x \ln \gamma_B] \}, \quad (6.29)$$

в котором первая группа слагаемых в квадратных скобках представляет собой сумму стандартных химических потенциалов компонентов раствора, т. е. по сути уровень отсчета свойств раствора.

Вторая сумма в фигурных скобках в уравнении (6.29) соответствует энергии случайного (хаотического) распределения частиц в объеме фазы, что характерно для идеального раствора. В сумме эти первые две группы слагаемых дают энергию Гиббса идеального раствора.

Разность между абсолютным значением интегрального свойства и суммой свойств компонентов, взятых в соответствующих количествах, в термодинамике называют *относительным интегральным свойством* фазы:

$$\Delta Z = Z - \sum_i x_i Z_i^\circ = \sum_i x_i \Delta \bar{Z}_i. \quad (6.30.a)$$

В частности, для двухкомпонентного раствора $A_{1-x}B_x$ оно записывается в виде равенства

$$\Delta Z = Z - (x_A Z_A^\circ + x_B Z_B^\circ) = x_A \Delta \bar{Z}_A + x_B \Delta \bar{Z}_B. \quad (6.30.b)$$

Разность между парциальной мольной величиной в растворе, \bar{Z}_i , и мольным свойством чистого компонента, Z_i° , называется *относительной парциальной мольной величиной*, $\Delta \bar{Z}_i$. В соответствии с этим относительную энергию Гиббса 1 моля идеального раствора ($\Delta_{\text{mix}} G_m$) можно представить в виде

$$G_m - [(1-x) \mu_A^\circ + x \mu_B^\circ] = \Delta_{\text{mix}} G_m = (1-x) \Delta \mu_A + x \Delta \mu_B = RT [(1-x) \ln (1-x) + x \ln x]. \quad (6.31.a)$$

Изменения других термодинамических функций при образовании 1 моля идеального раствора записаны ниже в виде соотношений, которые следуют из фундаментального уравнения для функции G (5.3.в):

$$\Delta_{\text{mix}} S_m = - \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G_m}{\partial T} \right)_p = -R [(1-x) \ln (1-x) + x \ln x], \quad (6.31.b)$$

$$\Delta_{\text{mix}} H_m = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_{\text{mix}} G_m}{T} \right) \right]_p = 0, \quad (6.31.b)$$

$$\Delta_{\text{mix}} V_m = \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G_m}{\partial p} \right)_T = 0. \quad (6.31.g)$$

Эти равенства можно рассматривать как *признаки идеальности раствора*: аддитивность парциальных давлений, парциальных объемов, теплоемкостей и энтальпий компонентов. Тепловой эффект при образовании идеального раствора равен нулю, объем не изменяется, а энтропия равна идеальной энтро-

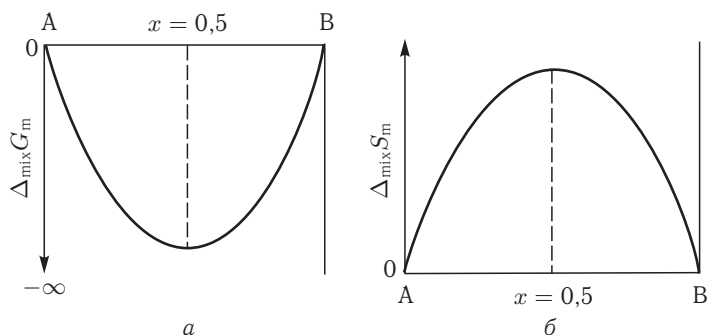


Рис. 6.6. Функции смешения идеального раствора ($T = \text{const}$): (а) энергия Гиббса, (б) энтропия

пии смешения. Графики функций $\Delta_{\text{mix}}G_m$ и $\Delta_{\text{mix}}S_m$ представлены на рис. 6.6. Большинство газовых растворов ведут себя идеально при небольших давлениях (до нескольких атмосфер). Для конденсированной фазы условия (6.31) соблюдаются, если компоненты схожи по химической природе и имеют близкие молекулярные размеры, например в смесях оптически активных изомеров или компонентов, различающихся только по изотопному составу (H_2O и D_2O).

Последняя группа слагаемых в уравнении (6.29) описывает разницу между энергиями Гиббса идеального и реального растворов, она получила название *избыточной энергии Гиббса*. В следующих подразделах каждая группа слагаемых в уравнении (6.29) рассмотрены более подробно.

Выбор уровня отсчета свойств раствора

Все термодинамические потенциалы определены с точностью до неизвестной постоянной величины, поэтому в термодинамике особое внимание уделяют выбору уровня отсчета свойств компонентов и фаз. Для газовых растворов стандартной системой сравнения служат гипотетические состояния идеальных газов компонентов при температуре T и стандартном давлении $p^\circ = 1 \text{ бар}$.

В конденсированных фазах принято несколько различных систем отсчета свойств. Если речь идет об образовании фазы постоянного состава (другие названия: *точечная или линейная фаза, соединение*), то ее свойства (Z) отсчитывают относительно свойств чистых веществ в фазовых (структурных) состояниях, наиболее устойчивых при заданной температуре и давлении 1 бар ($Z_A^{\circ,\alpha}$, $Z_B^{\circ,\beta}$).

Функции образования $\Delta_f Z$ определяют как разность

$$\Delta_f Z = Z - (1-x)Z_A^{\circ,\alpha} - xZ_B^{\circ,\beta}. \quad (6.32)$$

Свойства конденсированных (жидких или твердых) растворов принято отсчитывать относительно компонентов, имеющих структуру раствора, в этом случае говорят о *функциях смешения* ¹⁾

$$\Delta_{\text{mix}} Z = Z^\alpha - (1-x)Z_A^{\circ,\alpha} - xZ_B^{\circ,\alpha}. \quad (6.33)$$

¹⁾ Для растворов понятия функции образования и смешения тождественны.

Такой выбор стандартного состояния для функций смешения обеспечивает их непрерывность во всем интервале составов $0 \leq x \leq 1$ (x — мольная доля второго компонента), включая и составы чистых компонентов. Так как фазовые состояния компонентов и раствора могут различаться, при термодинамическом описании растворов принято использовать две системы нормировки свойств — *симметричную* и *асимметричную*.

В *симметричной системе сравнения* за уровень отсчета принимают свойства чистых компонентов при заданной температуре и давлении 1 бар. Оба компонента равноправны, так что деление на растворитель и растворенное вещество можно считать условным. Стандартные значения химических потенциалов равны мольным энергиям Гиббса чистых компонентов. Для всех компонентов раствора

$$\begin{aligned}\mu_i(T, p, x) &= \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln(\gamma_i x_i), \\ \gamma_i &\rightarrow 1 \text{ при } x_i \rightarrow 1, \quad a_i \rightarrow x_i.\end{aligned}\tag{6.34}$$

При таком способе нормировки коэффициент активности растворителя в разбавленном растворе стремится к единице, в то время как коэффициент активности растворенного вещества стремится к постоянному значению γ^∞ , которое может изменяться в широких пределах (до нескольких порядков). Коэффициенты активности растворенного вещества при бесконечном разведении отражают особенности межмолекулярных взаимодействий в растворе; чем больше значение γ^∞ , тем уже область, в которой выполняется закон Генри. Симметричную систему сравнения используют при описании газовых смесей, растворов жидких компонентов и твердых растворов. В последнем случае кристаллографические структуры компонентов и растворов не всегда совпадают, но их свойства, как правило, можно привести к одному уровню с помощью упомянутых выше *параметров стабильности*, т. е. разностей энергий Гиббса двух кристаллических модификаций вещества.

В *асимметричной системе сравнения* компоненты неравноправны, только один из них выступает в качестве растворителя.¹⁾ Такой способ нормировки используют при рассмотрении растворов твердых или газообразных веществ в жидких растворителях. Принимают, что коэффициент активности стремится к единице для растворителя вблизи чистого вещества и для растворенного компонента — в бесконечно разбавленном растворе. В этом случае химические потенциалы растворителя A и растворенного вещества B в бинарном растворе записывают в виде

$$\begin{aligned}\mu_A(T, p, x) &= \mu_A^\circ(T, p) + RT \ln(\gamma_A x_A), \\ \gamma_A &\rightarrow 1 \text{ при } x_A \rightarrow 1, \quad a_A \rightarrow x_A,\end{aligned}\tag{6.35.a}$$

$$\begin{aligned}\mu_B(T, p, x) &= \mu_B^{\circ*}(T, p) + RT \ln(\gamma_B^* x_B), \\ \gamma_B^* &\rightarrow 1 \text{ при } x_B \rightarrow 0, \quad a_B \rightarrow x_B.\end{aligned}\tag{6.35.б}$$

В отличие от симметричной системы сравнения, стандартный химический потенциал растворенного вещества $\mu_B^{\circ*}(T, p)$ представляет собой химический потенциал компонента в гипотетической системе, образованной молекулами B ,

¹⁾ В принципе, если речь идет о многокомпонентном растворе, то несколько компонентов могут образовывать смешанный растворитель, в этом случае для них используется симметричная нормировка.

в которой частицы в среднем находятся в том же энергетическом состоянии, что и в растворе, бесконечно разбавленном по компоненту В.

Абсолютные значения химического потенциала определяются природой вещества, температурой, давлением, поэтому они не зависят от выбора системы сравнения, типа концентрационной шкалы и одинаковы при любой нормировке:

$$\mu_B(T, p, x) = \mu_B^\circ(T, p) + RT \ln(\gamma_B x_B) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln(\gamma_B^* x_B).$$

Это позволяет выразить друг через друга стандартные химические потенциалы и коэффициенты активности растворенного вещества в разных системах сравнения:

$$\mu_B^*(T, p) = \mu_B^\circ(T, p) + RT \ln(\gamma_B^\infty), \quad (6.36.a)$$

$$\frac{\gamma_B}{\gamma_B^*} = \gamma_B^\infty. \quad (6.36.b)$$

Аналогичный прием широко используют при пересчетах коэффициентов активности в различных концентрационных шкалах в растворах электролитов (см. § 11 «Термодинамика растворов электролитов»). Способы расчета коэффициентов активности по экспериментальным данным в зависимости от выбора системы сравнения приведены в разделе «Методы определения активностей и коэффициентов активности компонентов раствора».

Способы представления конфигурационного вклада и избыточной энергии Гиббса раствора

Идеальный газ и идеальная конденсированная фаза — предельные и редко встречающиеся объекты. Гораздо чаще приходится иметь дело с реальными смесями. Количественно разницу в свойствах реального и идеального раствора характеризует *избыточная энергия Гиббса*, которую можно рассчитать по формуле

$$G^{\text{ex}} = G - G^{\text{id}} = RT \left(\sum_i x_i \ln \gamma_i \right). \quad (6.37)$$

Существуют различные способы представления температурно-концентрационной зависимости $G^{\text{ex}}(T, x)$: от формально-математического описания до привлечения потенциалов межчастичных взаимодействий. Выбор того или иного способа (или, как говорят, *термодинамической модели раствора*) определяется поставленной задачей и некоторыми сформировавшимися традициями. Так, при описании парожидкостных равновесий и в растворах неэлектролитов широко используются *модели локального состава* (Вильсона, NRTL, UNIQUAC) или *групповые модели* (ASOG, UNIFAC). В термодинамике сплавов, при расчетах равновесий в оксидных и солевых системах чаще обращаются к *полиномиальным моделям* (Маргулеса, Редлиха–Кистера, Вагнера и др.). В растворах электролитов используют модифицированные варианты и тех и других моделей в сочетании со слагаемым Дебая–Хюккеля (см. § 11 гл. III).

Во всех перечисленных выше моделях есть одна общая черта — моделируется избыточная энергия Гиббса. Но есть еще одна группа моделей, так называемых, ассоциированных растворов, в рамках которой отклонения системы от идеальности описываются через константы равновесия реакций образования ассоциированных (комплексных) форм. Эту модель используют при описании таких несхожих между собой систем, как, например, шлаковые расплавы или водные растворы комплексобразующих агентов; ее часто применяют при моделировании процессов в биохимических системах.

Далее даны только базовые сведения о термодинамических моделях, для более глубокого знакомства советуем обратиться к специализированной литературе, рекомендованной к гл. II.

Полиномиальные модели. Эти модели по сути представляют собой разложение избыточной энергии Гиббса в ряд по мольной доле одного или нескольких компонентов с температурно-зависимыми параметрами g_i :

$$G^{\text{ex}} = (1-x)x \sum_{i=0}^n g_i x^i, \quad (6.38)$$

$$g_i = g_{i0} + g_{i1}T + g_{i2}T^{-2} + g_{i3}T \ln T + \dots$$

Степень полинома, необходимая для адекватного описания экспериментальных данных, определяется видом кривой $G^{\text{ex}}(x)$ и точностью измерения аппроксимируемого свойства. Множители $(1-x) \cdot x$ обеспечивают корректное предельное поведение функции G^{ex} на границах: $G^{\text{ex}}(x=0) = G^{\text{ex}}(x=1) = 0$. При использовании ряда Маргулеса (6.38) химические потенциалы компонентов бинарного раствора записывают в виде соотношений

$$\begin{aligned} \mu_A &= G_m - x \left(\frac{\partial G_m}{\partial x} \right)_{p,T} = \\ &= \mu_A^0 + RT \ln(1-x) + x^2 (g_0 + g_1(2x-1) + g_2x(3x-2) + \dots), \end{aligned} \quad (6.39.a)$$

$$\begin{aligned} \mu_B &= G_m + (1-x) \left(\frac{\partial G_m}{\partial x} \right)_{p,T} = \\ &= \mu_B^0 + RT \ln x + (1-x)^2 (g_0 + 2g_1x + 3g_2x^2 + \dots). \end{aligned} \quad (6.39.b)$$

Изменение остальных термодинамических функций при образовании раствора можно найти дифференцированием энергии Гиббса смешения по соответствующим переменным:

$$\Delta_{\text{mix}} S = - \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial T} \right)_p = -R [(1-x) \ln(1-x) + x \ln x] - \left(\frac{\partial G^{\text{ex}}}{\partial T} \right)_p, \quad (6.40.a)$$

$$\Delta_{\text{mix}} H = -T^2 \left(\frac{\partial (\Delta_{\text{mix}} G/T)}{\partial T} \right)_p = -T^2 \left(\frac{\partial (G^{\text{ex}}/T)}{\partial T} \right)_p. \quad (6.40.b)$$

Равенство нулю всех коэффициентов g_n в уравнении (6.38) соответствует идеальному поведению, в случае регулярного раствора $g_{00} \neq 0$, для квазирегулярного — $g_{00}, g_{01} \neq 0$, для субрегулярного — $g_{00}, g_{10} \neq 0$, для атермального — $g_{01} \neq 0$.

По предложению Дж. Гильдебранда, *регулярными* называют растворы, парциальные мольные энтропии которых равны соответствующим величинам идеальных смесей. Для этого класса растворов энтропия смешения совпадает с энтропией смешения идеального раствора, а единственной причиной отклонения от идеальности является наличие теплоты смешения. Коэффициенты активности зависят от температуры:

$$\ln \gamma_A = \frac{x^2 g_{00}}{RT}, \quad \ln \gamma_B = \frac{(1-x)^2 g_{00}}{RT}. \quad (6.41)$$

При выводе основных соотношений модели *строго регулярных растворов* полагают, что при образовании раствора сохраняется ближний порядок и окружение, присущее молекулам в чистых жидкостях. Вклад в энергию раствора дают только парные взаимодействия, при этом потенциальная энергия может быть представлена в виде суммы двух слагаемых — конфигурационного (за-

висящего от расположения частиц) и колебательного. Последний не зависит от окружения частиц, колебательные энергии молекул в растворе и чистой жидкости одинаковы. Кроме того, принимают приблизительно равными объемы молекул компонентов.

Число реальных систем, описываемых моделью регулярных растворов, можно расширить, если использовать представления о зависимости энергии взаимодействия компонентов от состава раствора (так называемый *субрегулярный* раствор или *модель Маргулеса*). Избыточную энергию Гиббса и коэффициенты активности компонентов бинарного раствора $A_{1-x}B_x$ в рамках этой модели аппроксимируют выражениями

$$G^{\text{ex}} = RTx(1-x)[(1-x)A_{BA} + xA_{AB}], \quad (6.42.a)$$

$$\ln \gamma_A = x^2[A_{AB} + 2(A_{BA} - A_{AB})(1-x)], \quad (6.42.b)$$

$$\ln \gamma_B = (1-x)^2[A_{BA} + 2(A_{AB} - A_{BA})x]. \quad (6.42.b)$$

Параметры бинарных взаимодействий A_{AB} и A_{BA} в уравнениях (6.42) связаны с логарифмами предельных коэффициентов активности соотношениями

$$A_{AB} = \ln \gamma_A^{\infty} \quad \text{и} \quad A_{BA} = \ln \gamma_B^{\infty}. \quad (6.43)$$

Для *атермальных растворов*, которые часто используют при описании растворов полимеров, теплота смешения равна нулю, но имеется избыточная энтропия смешения. Коэффициенты активности компонентов от температуры не зависят:

$$\ln \gamma_A = \frac{x^2 g_{01}}{R}, \quad \ln \gamma_B = \frac{(1-x)^2 g_{01}}{R}. \quad (6.44)$$

Модели локального состава. В основу моделей локального состава положено предположение, что из-за разности энергий взаимодействия одноименных и разноименных молекулярных пар частицы раствора распределены таким образом, что их средние и локальные концентрации различаются между собой:

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} \exp\left(-\frac{C_{ji}}{RT}\right), \quad (6.45)$$

где x_{ji} — доля молекул сорта j в ближайшем окружении центральной молекулы i , C_{ji} — варьируемый параметр, характеризующий разность энергий взаимодействия пар $j-i$ и $i-i$.

Основным преимуществом моделей локального состава является возможность описания свойств многокомпонентных систем на основе данных только о параметрах бинарных взаимодействий. Наиболее распространенными представителями этой группы моделей являются уравнения Вильсона, NRTL (Non-Random Two Liquids equation) и UNIQUAC (UNiversal QUasi-Chemical equation).

Модель Вильсона сочетает концепцию локального состава с уравнением Флори для атермальных растворов. В случае бинарного раствора избыточную энергию Гиббса и коэффициенты активности записывают в виде

$$G^{\text{ex}} = -RT \{ (1-x) \ln (1-x + x\Lambda_{AB}) + x \ln [x + (1-x)\Lambda_{BA}] \}, \quad (6.46.a)$$

$$\ln \gamma_A = -\ln (1-x + x\Lambda_{AB}) + x \left(\frac{\Lambda_{AB}}{1-x + x\Lambda_{AB}} - \frac{\Lambda_{BA}}{x + (1-x)\Lambda_{BA}} \right), \quad (6.46.b)$$

$$\ln \gamma_B = -\ln [x + (1-x)\Lambda_{BA}] - (1-x) \left(\frac{\Lambda_{AB}}{1-x + x\Lambda_{AB}} - \frac{\Lambda_{BA}}{x + (1-x)\Lambda_{BA}} \right), \quad (6.46.b)$$

где $\Lambda_{ij} = V_j/V_i \exp(-C_{ij}/RT)$ — варьируемые параметры, V_i, V_j — молярные объемы индивидуальных компонентов. В пределе при $x \rightarrow 0$ и $x \rightarrow 1$:

$$\ln \gamma_A^\infty = 1 - \Lambda_{BA} - \ln \Lambda_{AB}, \quad \ln \gamma_B^\infty = 1 - \Lambda_{AB} - \ln \Lambda_{BA}. \quad (6.47)$$

Основной недостаток модели Вильсона — невозможность описания расслаивающихся систем. Предложенная функциональная зависимость не согласуется с термодинамическим условием неустойчивости ни при каких значениях параметров модели.

Уравнение NRTL для избыточной энергии Гиббса выводят, основываясь на представлениях о кластерной структуре жидкости. Энергии взаимодействия (g_{ij}) молекул типа А и В в кластерах входят в конечное выражение избыточной энергии Гиббса бинарного раствора:

$$\begin{aligned} G^{\text{ex}} &= RTx_Ax_B \left[\frac{\tau_{BA}G_{BA}}{x_A + G_{BA}x_B} + \frac{\tau_{AB}G_{AB}}{G_{AB}x_A + x_B} \right] = \\ &= RTx(1-x) \left[\frac{\tau_{BA}G_{BA}}{1-x + G_{BA}x} + \frac{\tau_{AB}G_{AB}}{G_{AB}(1-x) + x} \right], \end{aligned} \quad (6.48.a)$$

где

$$\tau_{AB} = \frac{g_{AB} - g_{BB}}{RT}, \quad \tau_{BA} = \frac{g_{BA} - g_{AA}}{RT}, \quad G_{AB} = \exp(-\alpha_{AB}\tau_{AB}), \quad G_{BA} = \exp(-\alpha_{BA}\tau_{BA}).$$

Параметр α называют фактором упорядочения, значение его инвариантно по отношению к перестановкам частиц ($\alpha_{ij} = \alpha_{ji} = \alpha$). Численное значение параметра либо подбирают по экспериментальным данным, либо задают в интервале от 0,1 до 1. Коэффициенты активности компонентов рассчитывают по формулам

$$\ln \gamma_A = x^2 \left[\tau_{BA} \left(\frac{G_{BA}}{1-x + xG_{BA}} \right)^2 + \frac{\tau_{AB}G_{AB}}{(x + (1-x)G_{AB})^2} \right], \quad (6.48.6)$$

$$\ln \gamma_B = (1-x)^2 \left[\tau_{AB} \left(\frac{G_{AB}}{x + (1-x)G_{AB}} \right)^2 + \frac{\tau_{BA}G_{BA}}{(1-x + xG_{BA})^2} \right]. \quad (6.48.в)$$

Предельные значения коэффициентов активности связаны с параметрами модели NRTL соотношениями

$$\ln \gamma_A^\infty = \tau_{BA} + \tau_{AB}G_{AB} \quad \text{и} \quad \ln \gamma_B^\infty = \tau_{AB} + \tau_{BA}G_{BA}. \quad (6.49)$$

Общее число независимых параметров уравнения, описывающих свойства бинарного раствора, равно трем ($\alpha, \tau_{AB}, \tau_{BA}$). Их численные значения определяют при аппроксимации экспериментальных данных по парциальным и интегральным свойствам растворов. В отличие от уравнений Вильсона, уравнения NRTL способны описывать системы с расслаиванием, благодаря чему их часто используют для расчета равновесий жидкость–жидкость и жидкость–жидкость–пар.

Модель UNIQUAC сочетает концепцию локального состава с квазихимической решеточной теорией. В рамках этой модели принимают, что отклонения свойств раствора от идеальных связаны с различием размеров молекул и отличием от нуля энергии межмолекулярных взаимодействий. Оба вклада — комбинаторный (comb) и остаточный (res) — отражены в выражениях для расчета избыточной энергии Гиббса и коэффициентов активности. Для бинарного раствора

$$G^{\text{ex}} = G^{\text{ex,comb}} + G^{\text{ex,res}}, \quad (6.50)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{comb}} + \ln \gamma_i^{\text{res}}, \quad (6.51)$$

$$\ln \gamma_A^{\text{comb}} = \ln \frac{\varphi_A}{1-x} + \frac{z}{2} q_A \ln \frac{\theta_A}{\varphi_A} + \varphi_B \left(l_A - \frac{r_A}{r_B} l_B \right), \quad (6.51.a)$$

$$\ln \gamma_B^{\text{comb}} = \ln \frac{\varphi_B}{x} + \frac{z}{2} q_B \ln \frac{\theta_B}{\varphi_B} + \varphi_A \left(l_B - \frac{r_B}{r_A} l_A \right), \quad (6.51.б)$$

$$\ln \gamma_A^{\text{res}} = -q_A \ln (\theta_A + \theta_B \tau_{BA}) + \theta_B q_A \left(\frac{\tau_{BA}}{\theta_A + \theta_B \tau_{BA}} - \frac{\tau_{AB}}{\theta_A \tau_{AB} + \theta_B} \right), \quad (6.51.в)$$

$$\ln \gamma_B^{\text{res}} = -q_B \ln (\theta_A \tau_{AB} + \theta_B) + \theta_A q_B \left(\frac{\tau_{AB}}{\theta_A \tau_{AB} + \theta_B} - \frac{\tau_{BA}}{\theta_A + \theta_B \tau_{BA}} \right), \quad (6.51.г)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}, \quad \varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}, \quad l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1),$$

где q_i и r_i — параметры площади поверхности и объема молекулы, их численные значения приведены в таблицах Бонди¹⁾; z — координационное число. Для многих жидкостей при нормальных условиях принимают $z = 10$, хотя в некоторых случаях лучшее описание получается с $z = 6$. В отличие от NRTL, уравнение UNIQUAC является двухпараметрическим. Его применяют для описания различных типов равновесий в бинарных и многокомпонентных системах. Оно учитывает температурную зависимость термодинамических функций и хорошо работает при моделировании смесей, молекулы которых заметно различаются по размерам.

Групповые модели растворов. Общая черта моделей этого класса — представление молекул в виде совокупности некоторых химических групп, которые дают аддитивные вклады в свойства системы. Такой подход позволяет описать самые разнообразные органические системы с помощью ограниченного числа параметров, приписываемых отдельным структурным фрагментам.

Среди групповых моделей наиболее распространены модель ASOG (Analytical Solution of Groups) и UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients). В первом случае для описания зависимости групповых коэффициентов активности от состава раствора используют уравнение Вильсона (6.46), во втором — уравнение UNIQUAC (6.50), (6.51). К этому же классу моделей относятся и широко распространенные в настоящее время квазихимические групповые модели.

Как и в случае UNIQUAC, в групповых моделях избыточную энергию Гиббса раствора и коэффициенты активности представляют в виде суммы комбинаторного и остаточного вкладов (см. уравнение (6.51)). Первый отражает различие размеров молекул, для его расчета используют формулы, выражающие связь между коэффициентом активности и геометрией молекулы, аналогичные, например, формулам (6.51.a), (6.51.б). Остаточный вклад учитывает различие в энергиях межгрупповых взаимодействий, его принято представлять в виде суммы вкладов групп, входящих в молекулу,

$$\ln \gamma_i^{\text{res}} = \sum_s \nu_{s,i} (\ln \Gamma_s - \ln \Gamma_{s,i}), \quad (6.52)$$

¹⁾ Bondi A. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquid and Glasses. Wiley, New York, 1968.

где $\nu_{s,i}$ — число групп s в молекуле i -го вещества, Γ_s и $\Gamma_{s,i}$ — остаточные коэффициенты активности группы s в растворе и в чистой i -й жидкости. За стандартное состояние группы s обычно принимают состояние чистой жидкости. Остаточный коэффициент активности компонента зависит от температуры и группового состава раствора. Для описания его концентрационной зависимости часто используют одно из уравнений модели локального состава.

Модель ASOG хорошо зарекомендовала себя при описании парожидкостных равновесий, расслаивания жидкости, при оценках энтальпий смешения. Однако в практике инженерно-технологических расчетов чаще используют модель UNIFAC. В рамках этой модели различают основные группы и подгруппы, причем подгруппы одной группы имеют одинаковые энергетические параметры взаимодействия, а различаются только их геометрические характеристики q_i и r_i . Например, подгруппы $\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{CH}=\text{C}$ входят в одну группу $\text{C}=\text{C}$. В то же время группу COOH нельзя получить комбинацией OH и $\text{C}=\text{O}$, так как при разбиении молекул на группы следует учитывать взаимное влияние близко расположенных полярных групп. Групповые модели и связанная с ними специфика оценки термодинамических свойств растворов подробно обсуждается в книге «Термодинамика равновесия жидкость–пар»¹⁾.

Модель подрешеток. Во всех представленных выше термодинамических моделях при записи энтропийного слагаемого используют выражение, аналогичное (6.31.б). Однако важно помнить, что такой способ описания энтропии смешения не является единственно возможным; при моделировании твердых растворов есть своя специфика, связанная с образованием кристаллических структур.

Твердые растворы принято подразделять на растворы замещения (substitutional) и растворы внедрения (interstitial). В первом случае предполагают, что распределение частиц в твердом растворе такое же, как в жидкости, т. е. имеет случайный характер. Все позиции, которые могут занимать частицы, эквивалентны; в этом случае соответствующий вклад в энтропию рассчитывают по формуле

$$\Delta_{\text{mix}} S_{\text{m}} = -R \sum_i x_i \ln x_i.$$

Твердые растворы замещения на практике встречаются гораздо реже, чем растворы внедрения. В таких растворах позиции, занимаемые частицами разного сорта, неэквивалентны, в результате чего и образуются структуры определенной симметрии. По этой причине при термодинамическом моделировании твердых растворов принято использовать представление о *подрешетках*²⁾, которые представляют собой совокупность структурно эквивалентных позиций в кристалле. При наличии подрешеток несколько усложняется описание состава системы, так как накладываются определенные ограничения на распределение частиц. Мольные доли компонентов (атомов, химических элементов) x_i заменяют на доли узлов y_i , занятых этими компонентами в подрешетке. Так, если

¹⁾ Термодинамика равновесия жидкость–пар. Под ред. Морачевского А. Г. — Л.: Химия, 1989, гл. VIII.

²⁾ Концепцию подрешеток предложил М. Темкин и позднее развили Хиллерт (M. Hillert) и Стаффонсон (L.-I. Staffansson)

обозначить число атомов сорта j в подрешетке типа t как N_j^t , то доля узлов, занятых этими атомами, составит:

$$y_j^t = \frac{N_j^t}{\sum_i N_i^t}, \quad (6.53)$$

Мольная доля j -го компонента в фазе может быть выражена через y_i с помощью соотношения:

$$x_j = \frac{a^t y_j^t}{\sum_s a^s}, \quad (6.54)$$

где a^t , a^s — число узлов в подрешетке типа t или s . В простых случаях (когда химический элемент входит не более, чем в одну подрешетку), доля занятых узлов записывается через мольную долю компонента (т. е. состав системы):

$$y_j^t = x_j \sum_s \frac{a^t y_j^t}{\sum_s a^s}. \quad (6.55)$$

Если в пределах одной подрешетки атомы смешиваются случайным образом, то соответствующий вклад в энтропию составляет

$$\Delta_{\text{mix}} S^t = -R \sum_i y_i^t \ln y_i^t. \quad (6.56.a)$$

С учетом того, что энтропия — аддитивная функция, суммируя вклад от каждой подрешетки, можно получить выражение для мольной энтропии смешения твердого раствора:

$$\Delta_{\text{mix}} S_m = \sum_t \Delta_{\text{mix}} S^t = -R \sum_s a^s \sum_i y_i^s \ln y_i^s. \quad (6.56.b)$$

Записанная формула справедлива, если все узлы заняты; в этом случае доля всех узлов, принадлежащих подрешетке s , равна $a^s = N^s/N$, при этом $\sum a^s = 1$. Если допустить, что все атомы, принимаемые за компоненты, могут присутствовать во всех подрешетках с одинаковой вероятностью, последняя формула преобразуется к выражению для энтропии смешения идеального раствора. Приведенный ниже пример показывает отличие в значениях энтропии смешения (и, как следствие, конфигурационного вклада в энергию Гиббса смешения) при использовании модели идеального раствора и модели подрешеток.

Пример: так называемые фазы Лавеса $(A,B)_1(C,D)_2$ можно представить в виде двух подрешеток, одна из которых содержит атомы сорта А и В, вторая — атомы С и D. Энтропия смешения, рассчитанная в предположении хаотического смешения атомов в пределах каждой из двух подрешеток:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_{\text{mix}} S_m}{R} &= - \sum_s a^s \sum_i y_i^s \ln y_i^s = \\ &= -1 \left[\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right] - 2 \left[\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right] = 2.08 \end{aligned}$$

Энтальпия смешения идеального раствора:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta_{\text{mix}} S_m}{R} &= - \sum_i x_i \ln x_i = \\ &= - \left[\frac{1}{6} \ln \frac{1}{6} + \frac{1}{6} \ln \frac{1}{6} + \frac{2}{6} \ln \frac{2}{6} + \frac{2}{6} \ln \frac{2}{6} \right] = 1.33\end{aligned}$$

Более сложная форма записи энтропии смешения в модели подрешеток во многих случаях позволяет адекватно аппроксимировать экспериментальные данные с нулевой избыточной энергией Гиббса. Если этого сделать не удастся, то при описании G^{ex} применяют обычные полиномиальные функции, но, как правило, с меньшим количеством параметров взаимодействия по сравнению с идеальной энтропией смешения. При использовании модели подрешеток есть своя специфика в выборе стандартного состояния. Этот вопрос подробно рассмотрен в специальной литературе, останавливаться на нем подробно нецелесообразно. В рамках общего курса достаточно знать, что есть альтернативные способы представления энтропии смешения и конфигурационного вклада в энергию Гиббса раствора.

Модель ассоциированных растворов. При описании свойств фаз переменного состава широкое распространение получила модель ассоциированных растворов. Согласно этой модели, все отклонения от идеального поведения связаны с образованием ассоциатов. Самый простой вариант — модель *идеального ассоциированного раствора*. В основу ее положено допущение, что раствор, состоящий из мономеров и ассоциатов, ведет себя идеально, т. е. все сильные взаимодействия неявно учитываются через константы равновесия реакций комплексообразования. Из условия равновесия комплексов и мономеров в растворе следует, что химические потенциалы компонентов смеси, независимо от того, в состав какого ассоциата они входят, равны химическим потенциалам мономерных молекул:

$$\mu_{A_1} = \mu_{A_1}^0 + RT \ln x_{A_1} = \mu_A^0 + RT \ln x_A \gamma_A, \quad (6.57.a)$$

$$\mu_{B_1} = \mu_{B_1}^0 + RT \ln x_{B_1} = \mu_B^0 + RT \ln x_B \gamma_B, \quad (6.57.b)$$

где γ_A, γ_B — коэффициенты активности компонентов в исходной смеси $A_1-x B_x$. С учетом этих соотношений, можно записать выражения для коэффициентов активности компонентов:

$$\gamma_A = \frac{x_{A_1}}{x_A} \exp \left(\frac{\mu_{A_1}^0 - \mu_A^0}{RT} \right) \quad \gamma_B = \frac{x_{B_1}}{x_B} \exp \left(\frac{\mu_{B_1}^0 - \mu_B^0}{RT} \right). \quad (6.58)$$

При $x_A \rightarrow 1$ или $x_B \rightarrow 1$ мольная доля мономерных молекул стремится к определенному пределу — мольной доле мономеров в чистой жидкости А или в В ($x_{A_1}^0$ или $x_{B_1}^0$, соответственно). Величины $x_{A_1}^0$ и $x_{B_1}^0$ зависят только от давления и температуры:

$$x_{A_1}^0 = \exp \left(- \frac{\mu_{A_1}^0 - \mu_A^0}{RT} \right) \quad x_{B_1}^0 = \exp \left(- \frac{\mu_{B_1}^0 - \mu_B^0}{RT} \right)$$

и

$$\gamma_A = \frac{x_{A_1}}{x_A} \frac{1}{x_{A_1}^0} \quad \gamma_B = \frac{x_{B_1}}{x_B} \frac{1}{x_{B_1}^0}$$

С учетом этого, можно записать выражения для активностей компонентов А и В:

$$a_A = \gamma_A x_A = \frac{x_{A_1}}{x_{A_1}^0}, \quad a_B = \gamma_B x_B = \frac{x_{B_1}}{x_{B_1}^0}.$$

Мольные доли ассоциированных молекул А и В в растворе:

$$x_{A_1} = \frac{n_{A_1}}{\sum_i n_{A_i} + \sum_i n_{B_i} + \sum_i \sum_j n_{A_i B_j}}, \quad x_{B_1} = \frac{n_{B_1}}{\sum_i n_{A_i} + \sum_i n_{B_i} + \sum_i \sum_j n_{A_i B_j}}$$

В модели ассоциированных растворов принято использовать понятия «среднего числа частиц на комплекс χ_{AB} » и «доли ассоциированных мономеров β_A , β_B », которые определяют как:

$$\chi_{AB} = \frac{n_A + n_B}{\sum_i n_{A_i}} + \sum_i n_{B_i} + \sum_i \sum_j n_{A_i B_j}, \quad \beta_A = \frac{n_{A_1}}{n_A}, \quad \beta_B = \frac{n_{B_1}}{n_B}. \quad (6.59)$$

Используя эти понятия, можно переписать выражения для активностей компонентов в виде:

$$\gamma_A = \frac{\beta_A \chi_{AB}}{x_{A_1}^0}, \quad \gamma_B = \frac{\beta_B \chi_{AB}}{x_{B_1}^0}. \quad (6.60)$$

Таким образом, активности компонентов в ассоциированных растворах определяются количеством и типом образующихся комплексов. Чем больше молекул связано в комплекс (т. е. чем больше константа комплексообразования), тем сильнее сказываются отклонения от идеального поведения. Если чистые жидкости не ассоциированы, то

$$\gamma_A = \beta_A \chi_{AB} \quad \gamma_B = \beta_B \chi_{AB}.$$

Наиболее сложной задачей при применении модели ассоциированных растворов является определение состава и числа ассоциатов. Обычно для этого используют результаты структурных исследований. В первом приближении можно считать, что составы ассоциатов соответствует составам соединений в твердой фазе, особенно, если эти соединения плавятся инконгруэнтно. Если применять модель ассоциированных растворов при описании систем, в которых присутствуют водородные связи, то долю мономеров можно независимо оценить на основании результатов спектральных измерений.

Методы определения активностей и коэффициентов активности раствора

Практически все прямые методы определения активности и коэффициентов активности основаны на изучении гетерогенных равновесий жидкость–пар, жидкость–жидкость или жидкость–твердая фаза. В случае растворов электролитов к этому перечню добавляются электрохимические равновесия, для изучения которых используют метод электродвижущих сил (ЭДС); его описание более подробно представлено в разделе «Расчеты равновесий при наличии дополнительных видов работ» и в § 13 «Электрохимические цепи». Термохимические (калориметрические) методы относятся к косвенным методам определения активности.

При внесении растворенного вещества в чистый растворитель наблюдается понижение давления пара растворителя, уменьшение температуры кристаллизации и повышение температуры кипения раствора, а также, при наличии по-

лупроницаемой мембраны между раствором и растворителем, явление осмоса. Все перечисленные эффекты рассматривают как проявление *коллигативных свойств* раствора, т. е. свойств, зависящих только от количества растворенного вещества. Если раствор ведет себя идеально или почти идеально, то количественно эти эффекты можно оценить с помощью следующих соотношений:

$$\frac{p_A^s - p_A}{p_A^s} = 1 - x_A = x_B, \quad (6.61.a)$$

$$\Delta T_m = \frac{RT_m^2 x_B}{\Delta_m H_A} = \frac{RT_m^2 M_A m_B}{\Delta_m H_A} = K_K m_B, \quad (6.61.б)$$

$$\Delta T_b = \frac{RT_b^2 x_B}{\Delta_v H_A} = \frac{RT_b^2 M_A m_B}{\Delta_v H_A} = K_{\Sigma} m_B, \quad (6.61.в)$$

$$\pi = cRT, \quad (6.61.г)$$

где m_B — моляльность раствора, x_B — молярная доля растворенного вещества, x_A — молярная доля растворителя, K_K и K_{Σ} — *криоскопическая* и *эбулиоскопическая* постоянные растворителя, $\Delta_m H_A$ и $\Delta_v H_A$ — энтальпии плавления и испарения растворителя, T_m и T_b — температуры плавления и кипения растворителя, M_A — молярная масса растворителя, c — молярность раствора. Последнее из записанных уравнений (6.61) называют уравнением *Вант-Гоффа*.

При измерении давления пара, осмотического давления, температур кипения или кристаллизации реального раствора экспериментально полученные значения Δp , ΔT_m , ΔT_b и π будут отличаться от рассчитанных по уравнениям (6.61), на основании чего можно оценить значения коэффициентов активности. Однако при этом следует учитывать некоторые ограничения методик. Так, применение криоскопии (формула (6.61.б)) возможно только в случае, когда из жидкости выпадает твердая фаза, представляющая собой чистый растворитель. При выпадении смешанной твердой фазы температура уже не является мерой активности растворителя в растворе, так как является функцией состава твердой фазы. Точность применяемой в ходе эксперимента аппаратуры должна быть очень высокой, порядка $1 \cdot 10^{-4}$ градуса, что значительно ограничивает применимость данного метода.

Далее более подробно рассмотрен способ определения активности компонента В по результатам измерения давления пара над раствором $A_{1-x}B_x$. Кривая зависимости давления пара компонента В от состава раствора изображена на рис. 6.7.а. Расчеты проведены при разных способах выбора стандартного состояния.

Условия равновесия жидкости и пара можно записать в виде равенства

$$\mu_B^{o,g}(T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\circ} = \mu_B^{o,l}(T, p) + RT \ln a_B. \quad (6.62)$$

Справа и слева в этом выражении стоят стандартные химические потенциалы, численные значения которых неизвестны и зависят от выбора способа нормировки.

Рассмотрим *симметричную систему сравнения*. При $x_B \rightarrow 1$, $\gamma_B \rightarrow 1$, $a_B \rightarrow x_B = 1$, $p_B \rightarrow p_B^s$ равенство (6.62) преобразуется к виду

$$\mu_B^{o,g}(T) + RT \ln \frac{p_B^s}{p^\circ} = \mu_B^{o,l}(T, p).$$

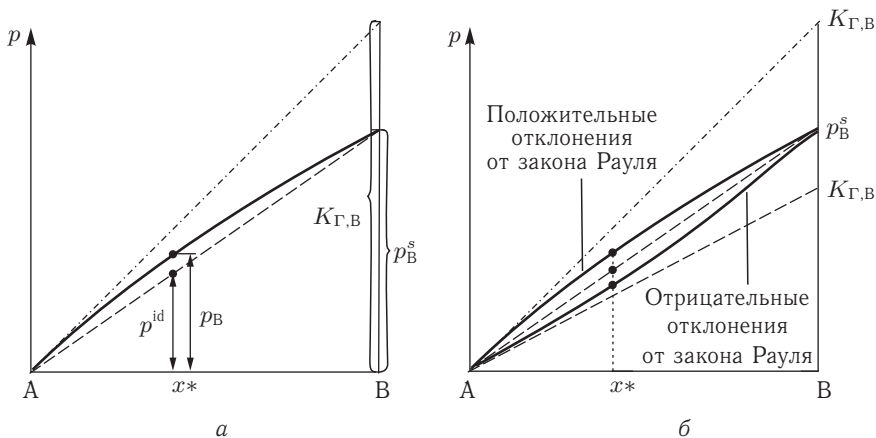


Рис. 6.7. К расчету активности и коэффициента активности вещества В методом давления пара: сплошной линией изображены зависимости давления пара В от состава реального раствора, штриховой — давление пара В над идеальным раствором, штрих-пунктирная линия соответствует экстраполяции на всю область составов прямой зависимости $p_B(x)$ в области Генри (пояснения см. в тексте)

Если теперь подставить выражение для $\mu_B^{o,1}(T, p)$ в уравнение (6.62), то после сокращения $\mu_B^{o,g}(T)$ в обеих частях равенства и простейших алгебраических преобразований получаем:

$$RT \ln \frac{p_B}{p_B^s} = RT \ln a_B,$$

что эквивалентно выражению активности через измеримые в опыте давления насыщенного пара над раствором (p_B) и чистым веществом В (p_B^s):

$$a_B = \frac{p_B}{p_B^s}. \quad (6.63.a)$$

Коэффициент активности в симметричной системе сравнения равен отношению давления пара компонента В над раствором к давлению пара В над идеальным раствором того же состава:

$$\gamma_B = \frac{p_B}{x_B p_B^s} = \frac{p_B}{p_B^{id}}. \quad (6.63.б)$$

В асимметричной системе сравнения $x_B \rightarrow 0$, $\gamma_B \rightarrow 1$, $a_B \rightarrow x_B$, $p_B \rightarrow x_B K_{Г,В}$. С учетом этого уравнение (6.62) преобразуется к виду

$$\mu_B^{o,g}(T) + RT \ln \frac{K_{Г,В}}{p^o} = \mu_B^{o,1}(T, p).$$

Повторяя операции, описанные для симметричной системы сравнения, получаем выражения для расчета активности и коэффициента активности при асимметричной нормировке:

$$a_B = \frac{p_B}{K_{Г,В}}. \quad (6.63.в)$$

$$\gamma_B = \frac{p_B}{x_B K_{Г,В}}. \quad (6.63.г)$$

Анализируя соотношения (6.63) и рис. 6.7.б, можно заметить, что в симметричной системе сравнения активность всегда меньше единицы, а значение коэффициента активности определяется отклонениями от закона Рауля: если они положительны, $\gamma > 1$, отрицательны — меньше единицы. При использовании асимметричной нормировки активность может быть меньше или больше 1 в зависимости от соотношения давления насыщенного пара чистого вещества и его коэффициента Генри.

Вывод уравнений, аналогичных уравнениям (6.61), для неидеальных растворов приведен в § 8 «Гетерогенные (фазовые) равновесия. Двухкомпонентные системы».

Распространенным методом определения коэффициентов активности является исследование распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами, например водной и какой-либо органической. Изучаемые вещества должны быть растворимы в обоих растворителях, при этом растворители не должны образовывать растворов. Так как очень немногие вещества удовлетворяют этим условиям и, кроме того, взаимная растворимость жидкостей может изменяться под влиянием введенного вещества, то данный метод нельзя отнести к высокоточным. Отношение активностей вещества в сосуществующих фазах является величиной постоянной и характеризуется следующим соотношением:

$$\frac{a_A}{a_B} = \text{const} = K_0 = \frac{c_A \gamma_A}{c_B \gamma_B}. \quad (6.64)$$

Коэффициент распределения $K = c_A/c_B$ изменяется при изменении концентрации, при этом константы K и K_0 отличаются на множитель, представляющий собой отношение коэффициентов активности γ_A/γ_B . Для нахождения γ_B обычно строят график зависимости K от c и определяют величину K_0 экстраполяцией к $c = 0$. Далее по известному значению K_0 находят интересные значения коэффициентов активности.

Недостатком данного метода является ограниченность информации о смешении двух или более жидкостей.

Описание растворов с помощью уравнений состояния

В § 2 были представлены различные уравнения состояния реальных газов. Практическая ценность этих уравнений заметно возрастает, если использовать их для описания смесей газов и жидкостей.

Экспериментально изучены уравнения состояния немногих систем, содержащих два и более компонентов. При отсутствии таких данных для прогноза свойств растворов используют *правила смешения*, которые позволяют выразить термодинамические функции смесей через свойства индивидуальных веществ. Эти правила, по существу, являются эмпирическими, они представляют собой результат обобщения большого числа экспериментальных данных и разных способов их аппроксимации. Самое простое и грубое соотношение для оценки T_c и p_c смеси получается, если использовать только критические параметры индивидуальных веществ в виде

$$T_c = \sum_i y_i T_{c,i}, \quad (6.65.a)$$

$$p_c = \frac{RT_c \sum_i y_i Z_{c,i}}{\sum_i y_i V_{c,i}}, \quad (6.65.6)$$

где y_i — мольная доля i -го компонента в смеси, $T_{c,i}$, $V_{c,i}$, $Z_{c,i}$ — критические температура, объем и фактор сжимаемости для чистого i -го вещества.

Представление параметров смеси в виде линейной комбинации параметров компонентов позволяет получать удовлетворительные оценки, например, с помощью уравнения Редлиха–Квонга (2.8.а). Модификация этого уравнения для смесей имеет вид

$$Z = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{A}{B} \frac{b}{(V_m + b) T^{1.5}}, \quad (6.66.а)$$

где

$$b = \sum_i y_i b_i, \quad (6.66.б)$$

$$A^{1/2} = \sum_i y_i A_i^{1/2}, \quad (6.66.в)$$

$$B = \sum_i y_i B_i. \quad (6.66.г)$$

Коэффициенты A_i , B_i и b_i для индивидуальных веществ рассчитывают с помощью соотношений (2.9.а) и (2.9.б). Линейные формы дают неплохие оценки свойств смесей, образованных сходными по природе компонентами. Для полярных и склонных к ассоциации веществ удовлетворительного описания добиться, как правило, не удастся. Одна из причин этого — невозможность учета с помощью уравнений (6.65) параметров бинарных или более высоких взаимодействий.

Лучшие результаты получаются, если представлять интересующее свойство смеси (обозначим его Q) как среднеквадратичную по составу величину:

$$Q = \sum_i \sum_j y_i y_j Q_{ij}. \quad (6.67)$$

Члены Q_{ii} и Q_{jj} определяются только свойствами компонентов i и j , смешанные параметры оценивают как среднеарифметическое или среднегеометрическое из значений соответствующих параметров компонентов:

$$Q_{ij} = \frac{Q_i + Q_j}{2} \text{ или } Q_{ij} = (Q_i Q_j)^{1/2}. \quad (6.68)$$

Так, в случае B -усеченного вириального уравнения состояния для параметра B можно записать

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (6.69.а)$$

или для бинарного раствора

$$B = y_1^2 B_1 + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_2. \quad (6.69.б)$$

Вириальные коэффициенты чистых веществ B_1 и B_2 можно оценить по известным критическим свойствам, для вычисления B_{12} используют соотношения, аналогичные выражениям (6.68):

$$T_{c,ij} = (T_{c,i}T_{c,j})^{1/2}, \quad (6.70.a)$$

$$V_{c,ij} = \left(\frac{V_{c,i}^{1/3} + V_{c,j}^{1/3}}{2} \right)^3, \quad (6.70.б)$$

$$Z_{c,ij} = \frac{Z_{c,i} + Z_{c,j}}{2}, \quad (6.70.в)$$

$$p_{c,ij} = \frac{Z_{c,ij}RT_{c,ij}}{V_{c,ij}}. \quad (6.70.г)$$

Квадратичная зависимость от состава второго вириального коэффициента B и кубическая зависимость третьего непосредственно следуют из статистических представлений. Поэтому можно считать, что правило смешения (6.69), в отличие от других, имеет некоторые физические основания.

Появление степеней $1/2$ и $1/3$ в записанных выше уравнениях теоретически строго не обосновано. Однако из общих соображений можно ожидать, что если молекулярный диаметр взаимодействия рассматривать как среднее арифметическое диаметров молекул i и j , то параметры, связанные с объемом, будут иметь вид

$$Q_{ij}^{1/3} = \frac{Q_i^{1/3} + Q_j^{1/3}}{2}. \quad (6.71.a)$$

Если же параметр пропорционален энергии взаимодействия, то

$$Q_{ij} = (Q_i Q_j)^{1/2}. \quad (6.71.б)$$

Энергию взаимодействия часто связывают с критической температурой, поэтому последнее соотношение обычно встречается при записи правил смешения для T_c .

Для смесей жидкостей, молекулы которых не сильно различаются между собой, хорошие результаты дает закон Амага (6.2). Согласно ему, при смешении двух или более жидкостей при постоянных температуре и давлении объемы аддитивны. Более подробно и систематически этот материал изложен в книге «Свойства газов и жидкостей». ¹⁾

Условия термодинамической устойчивости раствора

Условия устойчивости любой термодинамической системы были сформулированы ранее (см. § 5 гл. I). В приложении к многокомпонентному раствору условие минимума энергии Гиббса системы при фиксированных температуре и давлении

$$dG = 0, \quad d^2G > 0$$

¹⁾ Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия, 1982, гл. 4.

может быть представлено в виде квадратичной формы:

$$\sum_{i=1}^{K-1} \sum_{j=1}^{K-1} \frac{\partial^2 G}{\partial x_i \partial x_j} dx_i dx_j \geq 0. \quad (6.72)$$

Для выполнения условия (6.72) необходимо и достаточно, чтобы были положительны определитель формы и все диагональные миноры:

$$\Delta_{K-1} = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 G}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 G}{\partial x_1 \partial x_{K-1}} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 G}{\partial x_2 \partial x_{K-1}} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial^2 G}{\partial x_{K-1} \partial x_1} & \frac{\partial^2 G}{\partial x_{K-1} \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 G}{\partial x_{K-1} \partial x_{K-1}} \end{vmatrix} > 0, \quad (6.73.a)$$

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 G}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2} \end{vmatrix} > 0, \quad \frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} > 0. \quad (6.73.b)$$

Так как нумерация компонентов произвольная и любой из них может быть выбран первым, записанные выше неравенства эквивалентны соотношению

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_i^2} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} > 0. \quad (6.74.a)$$

По предложению Л. Даркена, вторую производную энергии Гиббса по мольной доле компонента называют *функцией стабильности* или просто *стабильностью*. Для двухкомпонентного раствора $A_{1-x}B_x$ выражение (6.74.a) преобразуется к виду¹⁾

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_{p,T} > 0. \quad (6.74.b)$$

В области устойчивости раствора кривая $G(x)$ должна быть вогнутой к оси составов (см. участки AL_1 и L_2B на рис. 6.8.a). Для идеального раствора

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_{p,T} = \frac{RT}{x(1-x)} > 0, \quad (6.74.b)$$

так что он устойчив во всем интервале составов. Если избыточная энергия Гиббса раствора отрицательна, то устойчивость раствора по сравнению с идеальным возрастает, если положительна, то, в зависимости от соотношения значений ΔG^{id} и G^{ex} , раствор может претерпевать расслаивание. На границах устойчивости

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_{p,T} = 0,$$

¹⁾ Дифференцирование можно проводить и по мольной доле первого компонента, вторые производные энергии Гиббса в обоих случаях равны.

и кривая $G(x)$ претерпевает изменение знака кривизны (см. точки спинодали L_1 и L_2 на рис. 6.8.а). Составы образующихся при расслаивании растворов (обозначенные одним и двумя штрихами) определяются положением общей касательной к кривой $G(x)$, которая отсекает на осях ординат значения химических потенциалов компонентов в равновесно сосуществующих фазах.

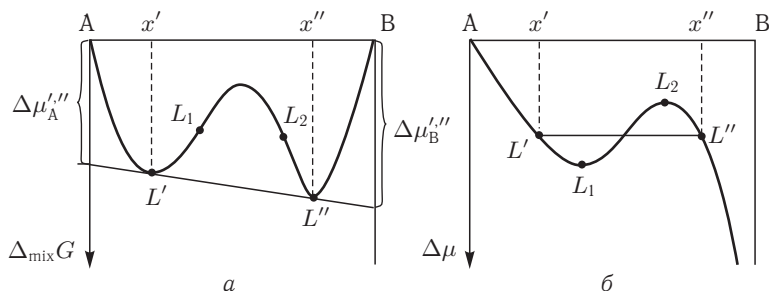


Рис. 6.8. Концентрационная зависимость термодинамических функций расслаивающегося раствора: (а) энергии Гиббса, (б) химического потенциала компонента А

Согласно условиям устойчивости (5.10.в), химический потенциал компонента возрастает при увеличении содержания компонента в растворе, а на границах области устойчивости проходит через экстремум. В гетерогенной области в соответствии с условиями равновесия химический потенциал компонента постоянен, на графике зависимости $\mu_A(x)$ ему соответствует отрезок $L'L''$ (рис. 6.8.б).

§ 7. Гетерогенные (фазовые) равновесия. Однокомпонентные системы

Вещества, образующие термодинамическую систему, могут находиться в различных агрегатных состояниях — твердом, жидком и газообразном. Система, между частями которой нет поверхностей раздела, а интенсивные свойства одинаковы в любых точках, называется *гомогенной*. Если части системы разграничены поверхностями раздела, на которых происходит скачкообразное изменение некоторых свойств, то такие системы относят к *гетерогенным*. Любая гетерогенная система состоит из нескольких фаз. В большинстве учебных пособий принято определять *фазу* как гомогенную часть гетерогенной системы, ограниченную поверхностью раздела. Более общим и корректным является, по-видимому, определение Дж. Гиббса: «фаза — состояние вещества, не зависящее от размеров и формы системы». Фаза может быть образована одним или несколькими составляющими веществами. Напомним (см. § 1), что *составляющими* называют любые структурные единицы, которые отражают количественный и качественный состав фазы, а также удовлетворяют условиям материального баланса и электронейтральности системы. *Компоненты* — это минимальный набор веществ, достаточный для получения всех других составляющих.

Фазы и составляющие вещества выбирают, как правило, на основании результатов фазового и химического анализов. Для определения компонентов и независимых реакций в сложных системах необходимо дополнительно распо-

лагать сведениями о кинетике взаимных превращений составляющих веществ. Если какие-либо из составляющих не вступают в химические реакции по кинетическим причинам или неподвижны, то такие вещества всегда считают компонентами. Если кинетические ограничения отсутствуют, то процедуру выбора компонентов можно формализовать с использованием методов линейной алгебры. Так, в случае гомогенной системы число компонентов равно рангу *формульной матрицы*¹⁾, а количество независимых реакций — разности между количеством составляющих и числом компонентов (см. ч. 2, пример 7-1).

В гетерогенных системах количество компонентов и фаз связаны между собой соотношением, получившим название *правила фаз Гиббса*.

Правило фаз Гиббса

Рассмотрим закрытую систему, состоящую из K компонентов, каждый из которых может находиться в Φ фазах. Определим *число степеней свободы системы* C как число переменных, которые можно варьировать, не изменяя фазового состояния системы. Оно равно разности между общим количеством переменных, описывающих систему, и числом уравнений, связывающих эти переменные.

Состояние системы определено, если количественно охарактеризованы все типы ее контактов с окружением: термический (мерой его является T), механический (объем V), диффузионный (количество подвижных компонентов K) и некоторые дополнительные силовые контакты (обозначим их число m).²⁾ Таким образом, общее число переменных, описывающих состояние системы из Φ фаз, равно $\Phi \cdot (1 + 1 + K + m)$.

Условия связи, налагаемые на эти переменные, делятся на три группы — это уравнения Гиббса–Дюгема (их число равно числу фаз, т. е. Φ), условия равновесия и некоторые дополнительные условия, например соотношения количеств компонентов в системе (обозначим их m^*) (рис. 7.1). Общее число уравнений связи составляет $\Phi + (\Phi - 1) \cdot (2 + K + m) + m^*$. С учетом сказанного выше, число степеней свободы системы равно

$$C = [\Phi \cdot (2 + K + m)] - [\Phi + (\Phi - 1) \cdot (2 + K + m) + m^*] = 2 + K - \Phi + m - m^* \quad (7.1.a)$$

Полученное выражение называют *правилом фаз Гиббса*. Если отсутствуют дополнительные контакты системы с окружением ($m = 0$) и условия связи ($m^* = 0$), то приходим к наиболее распространенной форме записи правила фаз

$$C = 2 + K - \Phi. \quad (7.1.b)$$

Присутствие в системе неподвижных компонентов никак не отражается на числе степеней свободы, так как, с одной стороны, изменяется число компонентов, а с другой — изменяется число уравнений связи.

¹⁾ Формульная матрица системы — матрица, каждый столбец которой выражает элементный состав одного составляющего вещества.

²⁾ Здесь m — число слагаемых вида $P_j dX_j$ в уравнении $dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_j P_j dX_j$, которые не могут быть объединены с остальными слагаемыми в этом выражении.

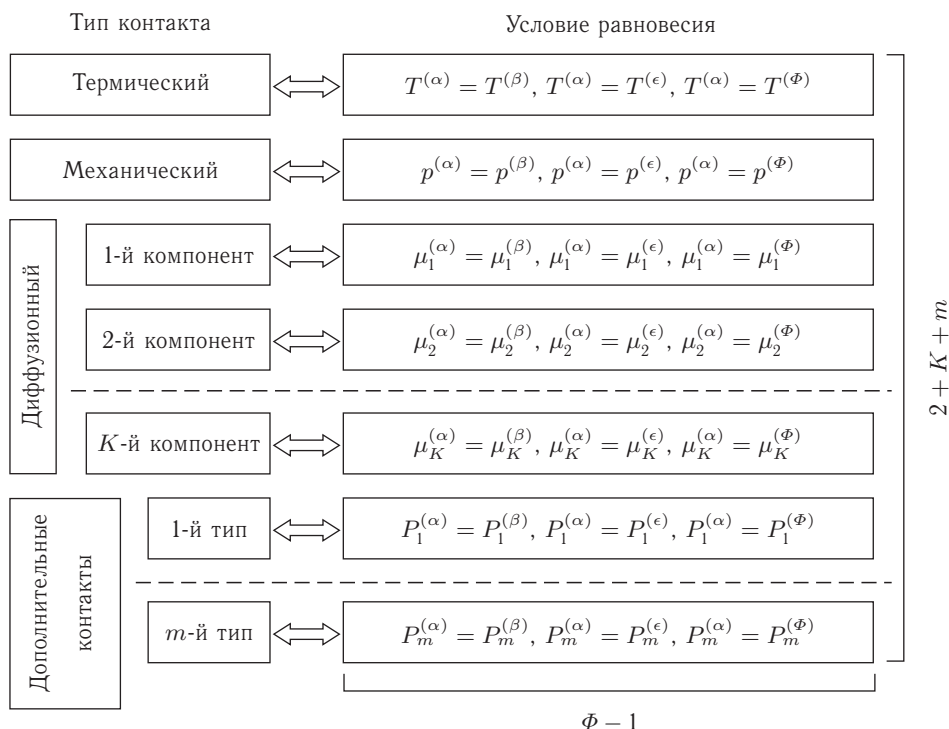


Рис. 7.1. Условия связи, налагаемые на термодинамические переменные при фазовых равновесиях

Правило фаз Гиббса широко используется для проверки корректности результатов экспериментального исследования фазовых диаграмм. Так как из-за кинетических ограничений в ходе опытов могут реализовываться не только равновесные, но и неравновесные (заторможенные или *лабильные*) состояния, то выполнение или невыполнение правила фаз позволяет косвенно судить о достижении состояния равновесия при изучении той или иной системы. При расчетах фазовых диаграмм с помощью современных вычислительных средств правило фаз выполняется автоматически, так как его вывод основан на тех же принципах, которые положены в основу алгоритма программ расчета равновесий.

Особенности расчета равновесий в гетерогенных системах

Общим условием равновесия закрытой системы при $p, T = \text{const}$ является минимум энергии Гиббса системы по внутренним переменным. При расчетах гомогенных (химических) равновесий внутренними переменными являются количества составляющих веществ (или связанная с ними химическая переменная ξ), гетерогенных — количества фаз и составы каждой из них. Так как система закрыта, количества составляющих не могут изменяться независимо, они связаны уравнением материального баланса. Поэтому речь идет о нахождении условного экстремума функции G .

При рассмотрении гомогенных (химических) равновесий на концентрации составляющих веществ накладывается единственное условие — они должны быть положительными (так как выражение для мольной энергии Гиббса содержит логарифмический член). В равновесной смеси всегда присутствуют все возможные составляющие, пусть даже в очень малых концентрациях. Количество каждого из составляющих веществ в условиях динамического равновесия может изменяться в любую сторону (как уменьшения, так и увеличения), т. е. возможны двухсторонние вариации N_j (или пропорциональной им ξ) (см. рис. 7.2.а). В этом случае условие равновесия записывают как $\delta G_{p,T} = 0$.

При равновесии некоторые фазы в системе могут вообще отсутствовать. Соответственно, при расчетах гетерогенных равновесий рассматривают две ситуации:

1) если какая-то фаза присутствует в равновесной смеси, то возможны двухсторонние вариации ее количества, и условие равновесия записывают аналогично гомогенному равновесию, т. е. $\delta G_{p,T} = 0$; соответствующее частное условие равновесия

$$\mu_i = \mu_i'';$$

2) если же фаза в смеси отсутствует, то ее количество может только возрастать, т. е. реализуются односторонние вариации внутренней переменной $\delta n_i > 0$, в этом случае имеем дело с *граничным экстремумом* (см. рис. 7.2.б). Общее и частные условие равновесия записывают в виде неравенств

$$\delta G_{p,T} > 0, \quad \mu_i' > \mu_i''.$$

Таким образом, ограничения на значения внутренних переменных приводят к различным формулировкам условий равновесия в гомогенных и гетерогенных системах, что необходимо учитывать при постановке и решении задач расчета фазовых и химических равновесий.

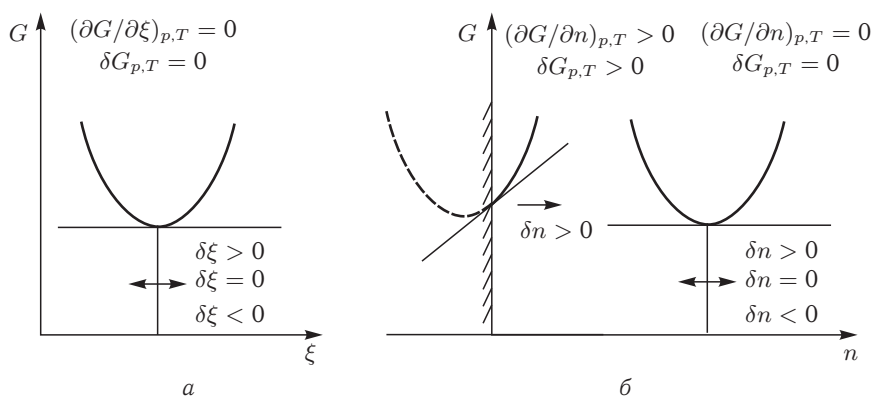


Рис. 7.2. Двухсторонний (а), граничный и двухсторонний (б) экстремумы энергии Гиббса при расчетах гомогенных и гетерогенных равновесий

Условия равновесия можно представлять как в аналитическом, так и в графическом виде. Диаграммы, выражающие зависимость состояния системы (в том числе фазовые равновесия) от внешних условий или от состава системы, называют *диаграммами состояний* или *фазовыми диаграммами системы*.

Для экспериментального определения диаграмм состояний используют различные аналитические методы — дифференциальный термический анализ (ДТА), дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), термогравиметрию (ТГ), рентгенофазовый анализ (РФА) и др. Фазовые диаграммы можно также рассчитывать, используя общие или частные условия равновесия.

Общие условия в виде процедуры нахождения условного экстремума характеристической функции запрограммированы в подавляющем большинстве современных программных комплексов для расчетов равновесий, частными удобнее пользоваться при решении учебных задач или рассмотрении систем небольшой размерности. В настоящем учебном пособии представлены оба варианта. Задача нахождения глобального минимума энергии Гиббса системы проиллюстрирована графически, для частных условий получены аналитические решения.

Прежде чем перейти к рассмотрению конкретных систем, следует особо подчеркнуть, что для расчета фазовых равновесий необходимо знать зависимости энергий Гиббса каждой из фаз во всей области изменения переменных (p, T, x), даже там, где нам заведомо известно, что данное фазовое состояние неустойчиво. Определение границ устойчивости той или иной фазы как раз и составляет задачу расчета равновесий. Именно этот результат представляет практический интерес и дает ответ на вопросы, что получится, если при заданных условиях смешать имеющиеся вещества, и будут ли при этих условиях сохраняться неизменными свойства системы.

Расчет фазовых равновесий в однокомпонентной системе из общего условия равновесия ($\min G_{p,T,n}$)

Способы расчета фазовых диаграмм однокомпонентных систем рассмотрим на самом простом примере равновесий трех фаз: кристаллической (s), жидкой (l) и газообразной (g).

Энергию Гиббса гетерогенной системы, состоящей из внутренне равновесных фаз, в силу экстенсивности функции G можно записать в виде

$$G = G^{(s)} + G^{(l)} + G^{(g)} = n^{(s)}G_m^{(s)} + n^{(l)}G_m^{(l)} + n^{(g)}G_m^{(g)}, \quad (7.2)$$

где $G_m^{(i)}$ — мольные энергии Гиббса фаз системы, $n^{(i)}$ — количество i -ой фазы, удовлетворяющее условию материального баланса $n^{(s)} + n^{(l)} + n^{(g)} = n$. Минимум функции (7.2) можно найти, используя стандартные пакеты программ, предназначенные для решения задач линейного программирования. Графический способ нахождения минимума энергии Гиббса представлен на рис. 7.3.

Пусть система находится при давлении p_1 и температуре T_1 . Как видно из рис. 7.3, минимальному значению энергии Гиббса системы отвечают нулевые количества жидкости и газа,

$$G_{\min}(T_1, p_1) = n^{(s)}G_m^{(s)} + 0 \cdot G_m^{(l)} + 0 \cdot G_m^{(g)}, \quad (7.3.a)$$

т. е. при этой температуре устойчивой будет единственная фаза s, количество которой определяется уравнением материального баланса. При достижении температуры T_m (давление не изменяется) мольные энергии Гиббса фаз s и l становятся одинаковыми, поэтому минимум функции G достигается в отсут-

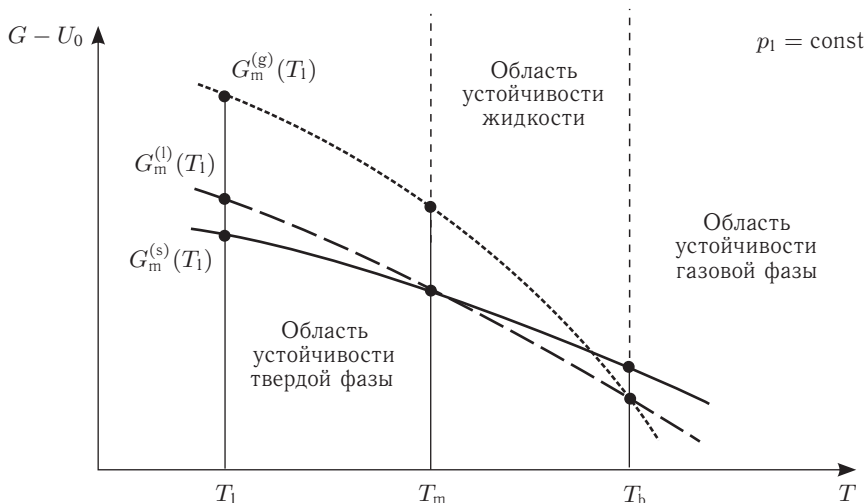


Рис. 7.3. Температурные зависимости мольных энергий Гиббса различных фаз однокомпонентной системы. Кривые соответствуют энергиям Гиббса: сплошная линия относится к твердой фазе, штриховая — к жидкости, пунктирная — к газовой фазе

ствие газа (g) при ненулевых количествах жидкости и кристалла:

$$G_{\min}(T_m, p_1) = n^{(s)} G_m^{(s)} + n^{(l)} \cdot G_m^{(l)} + 0 \cdot G_m^{(g)} = (n^{(s)} + n^{(l)}) G_m^{(s)}. \quad (7.3.6)$$

При этом количества фаз s и l произвольны при соблюдении условия $n = n^{(s)} + n^{(l)}$. Таким образом, температура T_m представляет собой температуру плавления при заданном значении p_1 , в этой точке равновесно сосуществуют жидкость и твердая фаза. Аналогичные рассуждения можно повторить и для других температур и давлений, в результате чего строится фазовая диаграмма однокомпонентной системы (рис. 7.4). Так, при давлении p_2 три кривые $G^{(i)}(T)$ пересекаются в одной точке, проекция которой на плоскость p – T представляет собой тройную точку (А) фазовой диаграммы однокомпонентной системы. В этой точке равновесно сосуществуют три фазы, система не имеет степеней свободы, т. е. в этом состоянии она *инварианта* ($C = 2 + 1 - 3 = 0$). При давлении p_3 кривая жидкой фазы при всех температурах расположена выше кривых твердой и газовой фаз, в результате на фазовой диаграмме мы наблюдаем кривую сублимации (или возгонки) A_3A . Линии AA_1 и AA_2 называются кривыми плавления и испарения соответственно. Линия AA_2 заканчивается в критической точке (см. рис. 7.5 в следующем разделе). На каждой линии число степеней свободы равняется единице ($C = 2 + 1 - 2 = 1$), это так называемые линии *моновариантных* равновесий.

Преимуществом представленного способа решения задачи по расчету равновесий является одновременное определение и условий равновесия, и условий стабильности фаз.

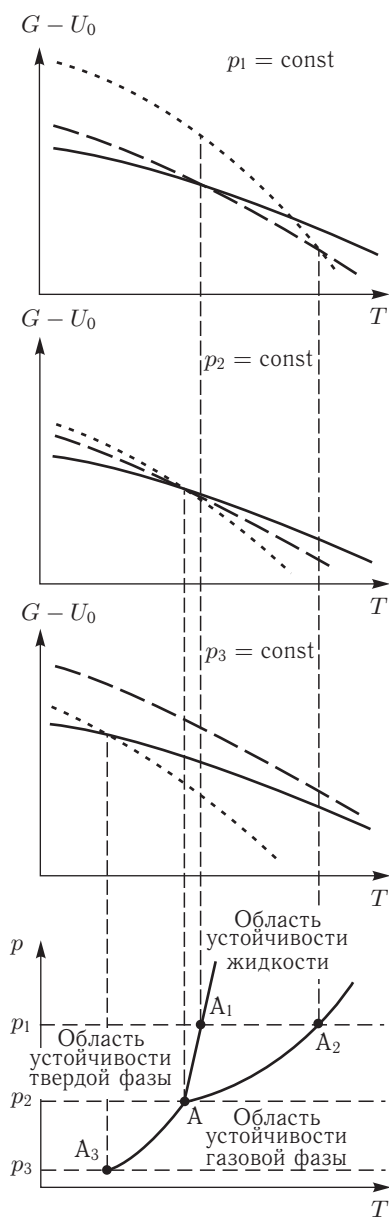


Рис. 7.4. Построение фазовой диаграммы однокомпонентной системы минимизацией энергии Гиббса системы

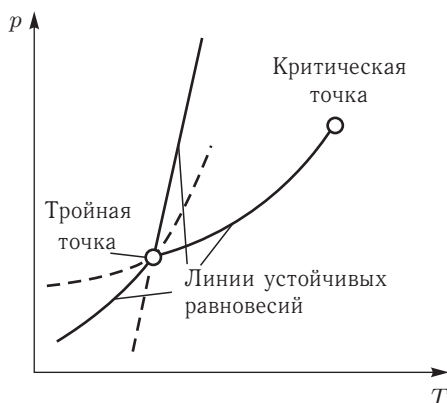


Рис. 7.5. Построение фазовой диаграммы однокомпонентной системы при использовании частного условия равновесия в виде равенства молярных энергий Гиббса сосуществующих фаз

Расчет фазовых равновесий из частных условий равновесия

В силу постоянства состава в однокомпонентной системе химический потенциал компонента совпадает с молярной энергией Гиббса:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} = \frac{G}{n} = G_m. \quad (7.4)$$

При расчете фазовой диаграммы можно исходить из **равенства молярных энергий Гиббса (химических потенциалов)** компонента в сосуществующих фазах (отмечены одним и двумя штрихами):

$$G_m(p, T) = G_m''(p, T), \quad (7.5.a)$$

$$H_m - T \cdot S_m' = H_m'' - T \cdot S_m'', \quad (7.5.b)$$

$$T = \frac{H_m' - H_m''}{S_m' - S_m''} = \frac{\Delta H_m'^{\rightarrow''}(p, T)}{\Delta S_m'^{\rightarrow''}(p, T)}. \quad (7.6)$$

Так как в рассматриваемой системе могут существовать три различные фазы, то для расчета фазовой диаграммы необходимо решить систему из трех уравнений:

$$\begin{cases} G_m^{(s)}(p, T) = G_m^{(l)}(p, T), & (7.7.a) \end{cases}$$

$$\begin{cases} G_m^{(s)}(p, T) = G_m^{(g)}(p, T), & (7.7.b) \end{cases}$$

$$\begin{cases} G_m^{(l)}(p, T) = G_m^{(g)}(p, T). & (7.7.b) \end{cases}$$

Линии, изображающие эти решения, приведены на рис. 7.5.

Чтобы от набора линий, изображающих равновесие фаз во всей области существования переменных, перейти к равновесной диаграмме состояний, надо отделить стабильные равновесия от метастабильных. Это несложно при наличии всего трех фаз, но становится проблематичным при усложнении фазового состава системы.

Возможен и второй вариант решения задачи с помощью **частных условий равновесия в дифференциальной форме**. В каждой точке кривой фазового равновесия выполняется условие

$$dG'_m = dG''_m \quad (7.8.a)$$

или

$$-S'_m dT + V'_m dp = -S''_m dT + V''_m dp. \quad (7.8.б)$$

Из последнего равенства получаем *уравнение Клаузиуса*

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S''_m - S'_m}{V''_m - V'_m} = \frac{\Delta_{ф.п} H_m}{T \Delta_{ф.п} V_m}, \quad (7.9)$$

где $\Delta_{ф.п} H_m$ — мольная энтальпия равновесного фазового перехода (плавления $\Delta_m H_m$, испарения $\Delta_v H_m$, возгонки $\Delta_s H_m$, перехода между кристаллическими модификациями), $\Delta_{ф.п} V_m$ — разность мольных объемов фаз, находящихся в равновесии. Энтальпии фазовых переходов «твердое вещество → жидкость», «твердое вещество → газ» и «жидкость → газ» всегда положительны. Для большинства веществ то же справедливо и для изменения объемов. Исключение составляют вода при обычном давлении, германий, галлий, висмут, кремний, ряд полупроводниковых сплавов типа $A^{III}B^V$ и некоторые другие системы. У этих веществ кривая плавления имеет отрицательный наклон (рис. 7.6.б).

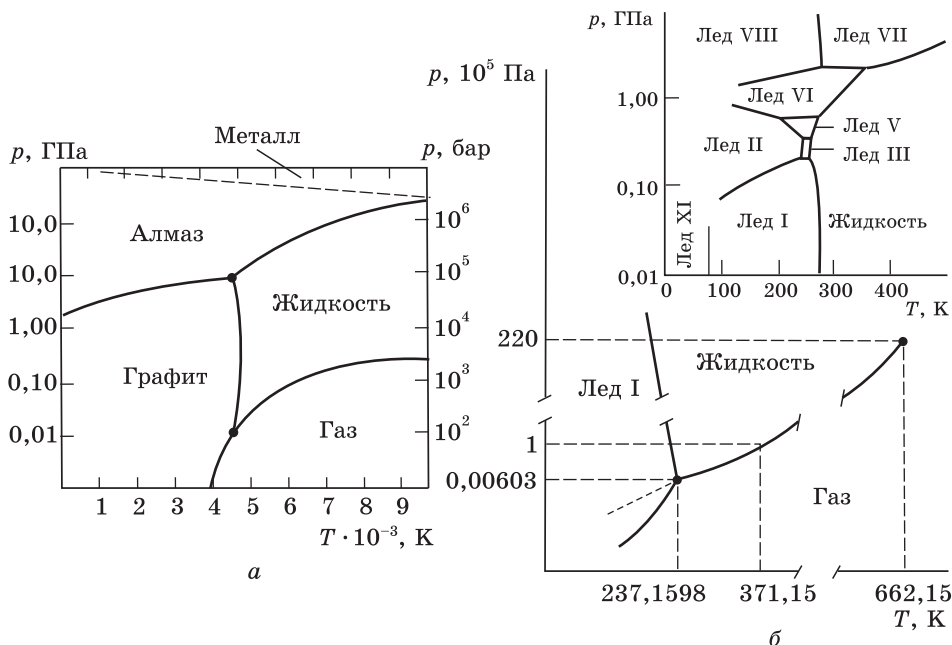


Рис. 7.6. Диаграммы температура–давление углерода (а) и воды (б). На врезке показана область высоких давлений

Фазовые диаграммы отображают условия равновесия систем, поэтому на них представлены только устойчивые или метастабильные фазы вещества. Так, на диаграмме состояний углерода (рис. 7.6.а) отсутствуют поля устойчивости

карбина, фуллеренов и нанотрубок, так как при всех известных условиях эти состояния углерода неустойчивы относительно графита (в отличие, например, от алмаза).

Для процессов испарения и возгонки уравнение (7.9) можно преобразовать, считая, что молярным объемом конденсированной фазы (жидкости или твердого тела) $V_m^{(s,l)}$ можно пренебречь по сравнению с молярным объемом пара $V_m^{(g)}$, а пар подчиняется уравнению состояния идеального газа. Подставляя ($V_m^{(g)} - V_m^{(s,l)} \approx V_m^{(g)} = RT/p$), получаем уравнение Клаузиуса–Клапейрона:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta_s H_m}{TV_m^{(g)}} = \frac{p\Delta_s H_m}{RT^2}, \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta_v H_m}{TV_m^{(g)}} = \frac{p\Delta_v H_m}{RT^2} \end{aligned} \quad (7.10.a)$$

или, после разделения переменных:

$$\begin{aligned} d \ln p &= \frac{\Delta_s H_m}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}, \\ d \ln p &= \frac{\Delta_v H_m}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}. \end{aligned} \quad (7.10.b)$$

Интегрирование последнего уравнения в предположении, что $\Delta_{\phi, \Pi} H$ не зависит от температуры (что справедливо в узком интервале температур), дает:

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\phi, \Pi} H}{RT} + C, \quad (7.11.a)$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\phi, \Pi}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (7.11.b)$$

где C — константа интегрирования. Зависимость $\ln p$ от $1/T$ линейная, а наклон прямой равен $-\Delta_{\phi, \Pi} H/R$ (рис. 7.7).

По уравнениям (7.11) можно рассчитать энтальпию испарения или возгонки, исходя из значений давления пара при нескольких (минимум — двух) температурах. Уравнение (7.11) в виде

$$\ln p = A - \frac{B}{T}$$

применяют при аппроксимации экспериментальных данных по измерению температурной зависимости давления пара веществ. Помимо него также традиционно используют уравнение Антуана

$$\ln p = A - \frac{B}{C - T}, \quad (7.11.b)$$

которое при $C = 0$ переходит в уравнение (7.11.a). В диапазоне применимости констант A , B и C уравнение (7.11.b) описывает наблюдаемые зависимости $p(T)$ лучше, чем (7.11.a). Обычно энтальпии испарения, вычисленные по уравнениям (7.11.a) и (7.11.b), отличаются от полученных в прямых калориметрических опытах не более чем на 3–5%.

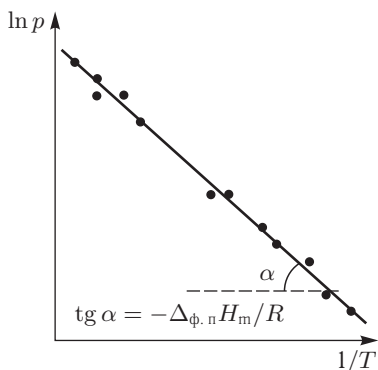


Рис. 7.7. Определение энтальпии испарения или возгонки (точками обозначены экспериментальные данные)

Зависимость давления насыщенного пара (p_i^s) от внешнего давления (p) описывается формулой *Пойнтинга*:¹⁾

$$\left(\frac{\partial \ln p_i^s}{\partial p}\right)_T = \frac{\Delta V_{m,i}}{RT}, \quad (7.12)$$

где $\Delta V_{m,i}$ — разность молярных объемов пара и жидкости i -го вещества. Согласно уравнению (7.12), при увеличении внешнего давления давление насыщенного пара вещества возрастает. Так, при более высоком атмосферном давлении влажность воздуха при фиксированной температуре будет выше.

Молярные энтальпии возгонки, плавления и испарения при фиксированной температуре связаны соотношением

$$\Delta_s H = \Delta_m H + \Delta_v H. \quad (7.13)$$

Энтальпию испарения жидкости можно приближенно оценить по *правилу Трутона*, согласно которому молярная энтропия испарения в нормальной точке кипения T_b (при 1 атм) приблизительно постоянна:

$$\Delta_v S = \frac{\Delta_v H}{T_b} \approx 88 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \quad (7.14)$$

Правило хорошо выполняется для неполярных жидкостей.

Зависимость энтальпии фазового перехода от температуры можно рассчитать, интегрируя выражение²⁾

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_{\text{фаз. равн}} = \Delta C_p + \left(\Delta V - T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p\right) \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{фаз. равн}}. \quad (7.15.a)$$

При равновесии конденсированной фазы с идеальным газом второе слагаемое близко к нулю:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_{\text{фаз. равн}} = \Delta C_p. \quad (7.15.b)$$

Интегрирование последнего выражения приводит к уравнению

$$\Delta_{\text{ф.п}} H(T_2) = \Delta_{\text{ф.п}} H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (7.16.a)$$

или

$$\Delta_{\text{ф.п}} H(T) = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p dT, \quad (7.16.b)$$

где ΔC_p — разность теплоемкостей фаз, находящихся в равновесии, ΔH_0 — константа интегрирования, определяемая из известных значений $\Delta_{\text{ф.п}} H$ и ΔC_p . Для небольших интервалов температуры можно считать, что $\Delta C_p = \text{const}$. В этом случае из уравнения (7.16.b) следует:

$$\Delta_{\text{ф.п}} H(T) = \Delta H_0 + T \Delta C_p. \quad (7.16.b)$$

¹⁾ Уравнение может быть получено из обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса (вывод аналогичен выводу уравнения Планка–Ван Лаара), см. § 8.

²⁾ Вывод этой формулы см. в примере 7-2 (ч. 2).

Подставляя уравнение (7.16.в) в уравнение (7.10.б) с последующим интегрированием, приходим к выражению

$$\ln p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta C_p}{R} \ln T + C, \quad (7.17)$$

в котором C определяют из известных значений p , ΔH_0 и ΔC_p .

При повышенных давлениях многие твердые вещества проявляют *полиморфизм* — способность существовать в нескольких кристаллических модификациях. Например, камфора имеет 11 кристаллических модификаций, у воды предполагают наличие 9 различных форм. Из-за малых значений скоростей диффузии многие метастабильные при заданных условиях фазы могут существовать длительное время в контакте с более устойчивыми фазами и не претерпевать каких-либо видимых изменений состояния. Наиболее распространенный пример такого рода — алмаз и графит. Последний термодинамически более устойчив при нормальных условиях, при этом изделия из алмазов многие столетия радуют глаз человека. Иттриевый керамический сверхпроводник $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-123) термодинамически менее устойчив по отношению к фазе высокого давления $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (Y-124), но это не мешает работе экспериментальных поездов, использующих эффект магнитной левитации.

В настоящее время принято выделять следующие типы фазовых переходов: *первого рода*, *второго рода* и λ -*типа*. Отнесение фазового превращения к 1-му или 2-му роду определяется поведением первых или вторых производных мольной энергии Гиббса¹⁾. При *фазовых переходах 1-го рода* скачкообразно изменяются первые производные, т. е. S_m и V_m (рис. 7.8). В качестве примера таких переходов можно привести плавление, испарение, сублимацию, изменение типа кристаллической структуры. При *фазовых переходах второго рода* первые производные от G_m непрерывны, а претерпевают разрыв вторые производные: теплоемкость, коэффициент объемного расширения α и коэффициент изотермической сжимаемости β . В «чистом» виде фазовый переход 2-го рода наблюдается при превращении сверхпроводящей фазы в обычное состояние в отсутствие магнитного поля²⁾ (об это более подробно см. «Расчеты равновесий при наличии дополнительных видов работ»). На практике гораздо чаще имеют дело с λ -переходами, которые, как и фазовые превращения 2-го рода, характеризуются нулевым значением скрытой теплоты процесса. При температуре λ -превращения калорическое уравнение состояния фазы имеет сингулярную точку. На рис. 7.9.а приведена объемная p - V - T фазовая диаграмма жидкого гелия, на рис. 7.9.б — λ -кривая теплоемкости жидкого гелия (I) с выделенными из нее регулярной (II) и сингулярной (II) частью, а также областью конечного скачка (IV). Типичными примерами λ -переходов являются сверхструктурные упорядочения в твердой фазе, переходы «ферромагнетик — антиферромагнетик и т. п.

¹⁾ Следует помнить, что для однокомпонентных систем G_m тождественна химическому потенциалу.

²⁾ При наложении поля такие переходы классифицируют как превращения 1-го рода.

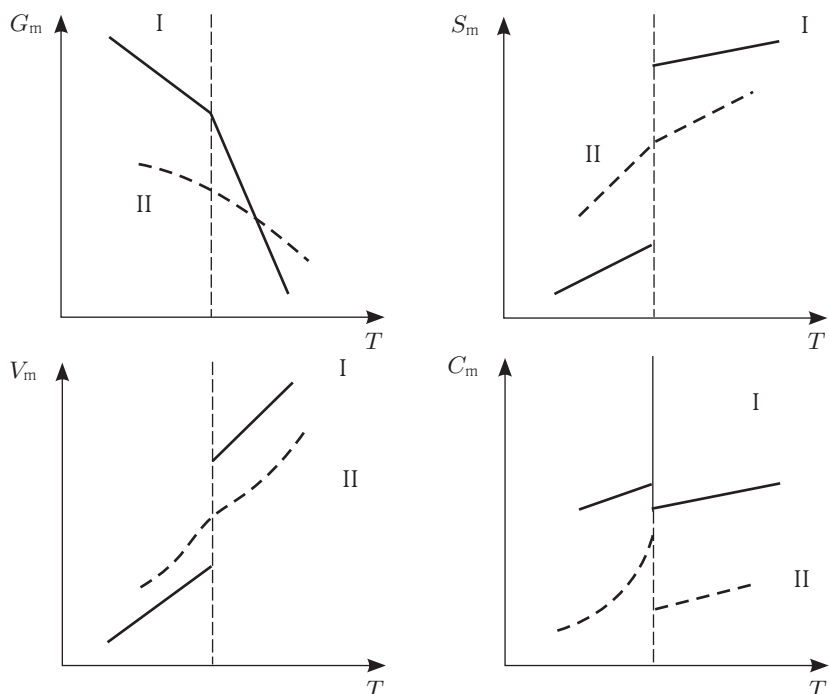


Рис. 7.8. Изменение термодинамических функций при фазовых переходах первого (I) и второго (II) рода

Связь между давлением и температурой для фазовых переходов второго рода описывается *уравнениями Эренфеста*:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{ф.п}} C_p}{T_{\text{ф.п.}} \Delta(\alpha V)}, \quad (7.18.a)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta(\alpha V)}{\Delta(\beta V)}. \quad (7.18.б)$$

Эти уравнения выводятся на основе условий равновесия; ниже приведен вывод первого уравнения. Вдоль фазовой кривой (сосуществуют фазы I и II) справедливы равенства:

$$d \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p' = d \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p'', \quad (7.19.a)$$

$$d \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T' = d \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T''. \quad (7.19.б)$$

Первое равенство эквивалентно

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)' dT + \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p} \right)' dp = \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)'' dT + \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p} \right)'' dp.$$

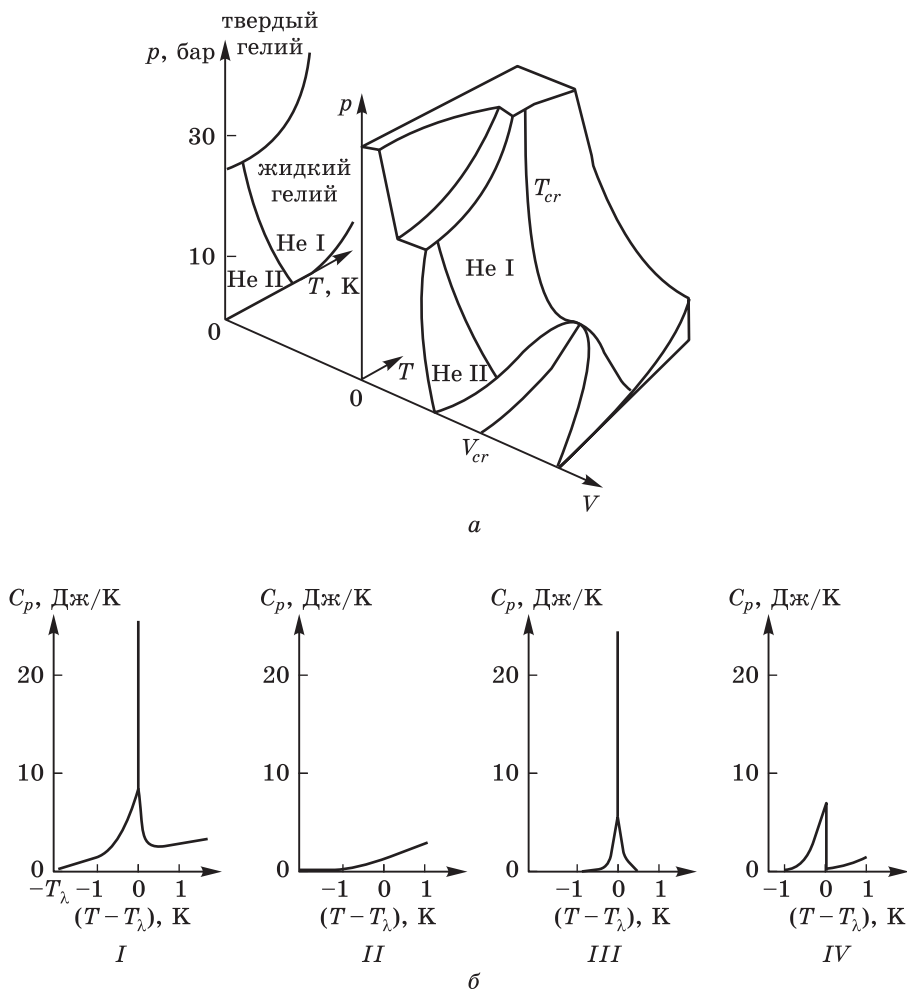


Рис. 7.9. (а) Фазовая диаграмма ${}^4\text{He}$: область существования сверхтекучего He-II отделена линией λ -перехода; (б) λ -кривая теплоемкости жидкого гелия (I) с выделенными из нее регулярной (II) и сингулярной (III) частями, а также областью конечного скачка (IV)

Выражая частные производные через измеримые термодинамические переменные:

$$\left(\left(\frac{C_p}{T} \right)'' - \left(\frac{C_p}{T} \right)' \right) dT + \left(\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)' - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)'' \right) dp = 0,$$

получаем выражение

$$- \left(\frac{\Delta_{\text{ф.п.}} C_p}{T} \right) dT + \left(\frac{\partial \Delta_{\text{ф.п.}} V}{\partial T} \right) dp = - \left(\frac{\Delta_{\text{ф.п.}} C_p}{T} \right) dT + \Delta_{\text{ф.п.}} (\alpha V) dp,$$

которое преобразуется к виду уравнения (7.18.а).

§ 8. Гетерогенные (фазовые) равновесия. Двухкомпонентные системы

Общие и частные условия равновесия, на основе которых рассчитывались фазовые диаграммы однокомпонентных систем, справедливы для систем любой размерности. Поэтому те приемы и подходы, которые были использованы в предыдущем параграфе, справедливы и для многокомпонентных систем.

Расчет фазовых равновесий из общего условия равновесия ($\min G_{p,T,n}$)

Поиск минимума энергии Гиббса многокомпонентной системы положен в основу алгоритма расчета фазовых равновесий во всех современных электронных базах термодинамических данных. Изложение математического аппарата таких расчетов выходит за рамки настоящего издания. Но сам алгоритм расчета можно наглядно представить с помощью *диаграмм Розебома* (рис. 8.1 и 8.3). Далее на конкретных примерах будет показано, как с помощью минимизации энергии Гиббса бинарной системы можно построить диаграммы разной топологии: эвтектического типа, с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии, с точечными фазами и диаграммы равновесия жидкость–пар.

В отличие от рассмотренных ранее однокомпонентных систем, энергия Гиббса бинарной фазы является функцией температуры, давления и состава, поэтому для графического представления зависимостей энергии Гиббса приходится фиксировать не один, а два параметра — T и p . По оси ординат принято откладывать абсолютные значения функции G , так как условия равновесия выражаются через *абсолютные* величины парциальных или интегральных энергий Гиббса.¹⁾ Давление в системе постоянно и, если не оговорено особо, в дальнейшем будем считать, что $p = p^\circ$. Учитывая, что свойства конденсированной фазы слабо зависят от давления, вид диаграммы с участием только таких фаз будет оставаться практически неизменным в широком диапазоне давлений, в отличие от диаграмм парожидкостных равновесий.

В предыдущем параграфе отмечалось, что для расчета равновесий необходимо знать свойства каждой фазы во всей области изменения переменных, поэтому на графиках следовало бы приводить концентрационные зависимости энергий Гиббса всех фаз рассматриваемой системы. Однако чтобы не загромождать рисунки и упростить восприятие материала, мы будем рассматривать отдельно равновесие жидкость–пар и жидкость–твердая фаза. Такой подход вполне оправдан, если учесть, что при решении практических задач диаграммы кипения и плавкости изучают и строят, как правило, отдельно.

График зависимости энергии Гиббса идеального раствора от состава представляет собой параболу с минимумом при составе $x = 0,5$. В случае реального раствора форма кривой энергии Гиббса иная, так как G^{ex} отлична от нуля. Так как избыточная энергия Гиббса является функцией состава и температуры, форма кривой может изменяться при переходе от одной температуры к другой.

¹⁾ Так как за уровень отсчета свойств раствора выбирают свойства компонентов с той же структурой, что и раствор, переход от абсолютных значений энергии Гиббса к функциям смешения не отразится на положении минимума G относительно оси абсцисс.

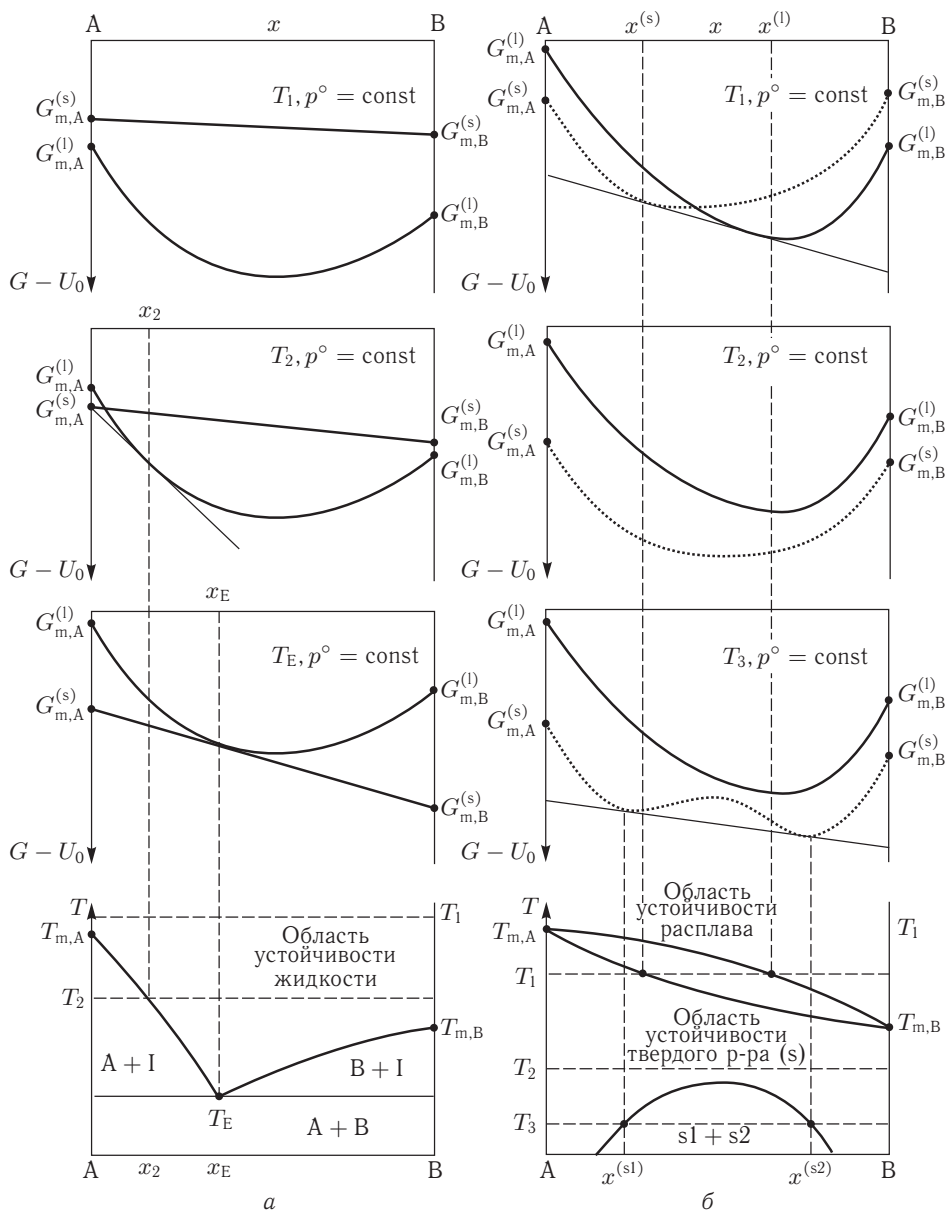


Рис. 8.1. Построение фазовых диаграмм бинарных систем: эвтектического типа (а) и с расслаиванием в твердой фазе (б). Линиями обозначены энергии Гиббса твердой и жидкой фаз (сплошные жирные и пунктир) и общие касательные к кривым $G(x)$ (сплошные тонкие линии)

Равновесие конденсированных фаз: система эвтектического типа

Рассмотрим бинарную систему, компоненты которой (А и В) нерастворимы в твердом состоянии (т. е. не образуют твердых растворов) и неограниченно

смешиваются в жидком. При температуре выше температуры плавления обоих компонентов кривая $G^{(l)}(x)$ во всей области составов расположена ниже линии, описывающей гетерогенную смесь А и В. Общая энергия Гиббса системы складывается из энергий Гиббса твердой и жидкой фаз:

$$G = n^{(s)}G_m^{(s)} + n^{(l)}G_m^{(l)}. \quad (8.1)$$

Из верхнего графика рис. 8.1.а видно, что при температуре T_1 и любом составе минимальное значение $G(x)$ будет наблюдаться при $n^{(s)} = 0$. Следовательно, при этих условиях (p°, T_1) система находится в состоянии жидкости.

При понижении температуры точки, соответствующие молярным энергиям Гиббса чистых компонентов, перемещаются вверх (при уменьшении температуры энергия Гиббса становится более положительной, см. рис. 5.4). Скорость движения i -ой фигуративной точки фазы α равна

$$\left(\frac{\partial G_{i,m}^{\alpha}}{\partial T} \right)_p = -S_{i,m}^{\alpha}. \quad (8.2)$$

Так как энтропии чистых компонентов с разной структурой различны, будут отличаться и скорости движения точек по оси ординат (при температурах плавления $T_{m,A}$ и $T_{m,B}$ молярные энергии Гиббса твердых и жидких компонентов станут одинаковыми, точки совместятся). При понижении температуры до T_2 фигуративные точки $G_{m,A}^{o,s}$ и $G_{m,A}^{o,l}$ поменяют положение относительно друг друга, так что реализуется ситуация, изображенная на втором сверху графике на рис. 8.1.а. В области составов от чистого В ($x = 1$) до x_2 по-прежнему будет устойчива жидкость, а при $x \leq x_2$ начинает выделяться вещество А в виде кристаллов. Состав x_2 определяется положением касательной к линии $G_m^{(l)}(x)$, проходящей через точку $G_{m,A}^{(s)}(x = 0)$. По достижении температуры T_E реализуется взаимное расположение линий энергий Гиббса фаз, представленное на третьем графике рис. 8.1.а, когда две линии имеют одну общую точку, при этом касательная к кривой $G_m^{(l)}(x)$ совпадает с линией $G_m^{(s)}(x)$. При таких значениях температуры, давления и состава реализуется невариантное равновесие — эвтектическая точка. Результатом проектирования этих и полученных аналогичным образом точек на плоскость T – x является диаграмма плавкости системы А–В (нижний график на рис. 8.1.а).

Ниже линии эвтектики при любом составе система представляет собой гетерогенную смесь и имеет две степени свободы. Такое же число степеней свободы имеет система выше кривой *ликвидуса*¹⁾ ($T_{m,A}T_E$ и $T_ET_{m,B}$). Число степеней свободы на этой линии равно 1 ($2 + 2 - 2 - 1 = 1$). Вычитание единицы эквивалентно учету дополнительного условия $p = \text{const}$. Фрагменты кривой ликвидуса описывают растворимость индивидуальных компонентов А и В при заданных температуре и давлении.

¹⁾ Температуру кривой *ликвидуса* определяют как температуру, при которой из жидкого раствора с заданной концентрацией могут появляться первые равновесные с ним кристаллы. В отличие от нее температура *солидуса* — температура, при которой из твердого раствора с заданной концентрацией могут появляться первые капли равновесной с ним жидкости.

Равновесие конденсированных фаз: система с неограниченной растворимостью в твердом и жидком состоянии и расслаиванием твердого раствора

Особенностью рассматриваемого случая по сравнению с предыдущим является иной вид концентрационной зависимости энергии Гиббса твердой фазы. Так как твердый раствор претерпевает расслаивание, на кривой $G_m^{(s)}(x, T = \text{const})$ при некоторых условиях должны появиться точки перегиба, соответствующие потере устойчивости фазы (аналогично рис. 6.8.а). При других температурах этих аномалий может и не быть, все определяется соотношением значений $RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ и $G^{\text{ex},(s)}(x, T)$. Например, вид кривой $G_m^{(s)}(x)$ может изменяться с температурой, как это показано на рис. 8.1.б. Зависимость энергии Гиббса жидкой фазы, устойчивой во всей области составов, имеет единственный минимум, положение которого определяется видом функции $G^{\text{ex},(l)}(x, T)$.

При температуре выше температуры плавления обоих компонентов кривая $G_m^{(s)}(x)$ во всей области составов расположена выше кривой $G_m^{(l)}(x)$, следовательно, минимуму суммы $G = n^{(s)}G_m^{(s)} + n^{(l)}G_m^{(l)}$ отвечают нулевые количества твердой фазы. При понижении температуры до T_1 кривые пересекаются; общая касательная к ним определяет составы равновесно сосуществующих жидкости и твердой фазы — $x^{(l)}$ и $x^{(s)}$ (первый сверху график на рис. 8.1.б). Дальнейшее понижение температуры до T_2 приведет к тому, что кривая $G_m^{(s)}(x)$ несколько изменит форму и окажется расположена ниже $G_m^{(l)}(x)$, следовательно, минимуму суммы $G = n^{(s)}G_m^{(s)} + n^{(l)}G_m^{(l)}$ будут отвечать нулевые количества жидкой фазы; во всей области составов будет устойчивым твердый раствор. При переходе от T_2 к T_3 форма кривой претерпевает дальнейшие изменения; появляется не один, а два минимума, что соответствует распаду твердого раствора на два, составы которых $x^{(s1)}$ и $x^{(s2)}$ определяются общей касательной к кривой $G_m^{(s)}(x)$ (см. третий сверху график на рис. 8.1.б).

Примером реальной системы, в которой наблюдается такая последовательность фазовых превращений, — сплавы HgTe–CdTe. На рис. 8.2 приведена объемная диаграмма температурно-концентрационной зависимости стандартной

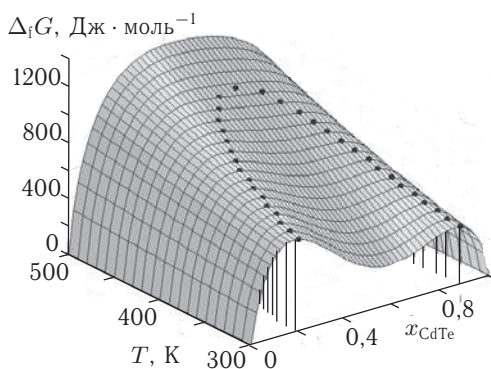


Рис. 8.2. Поверхность энергии Гиббса ¹⁾ твердого раствора системы HgTe–CdTe

¹⁾ Диаграмма взята из презентации лаборатории химической термодинамики Химического факультета МГУ на юбилейной конференции «Герасимовские чтения», 2003.

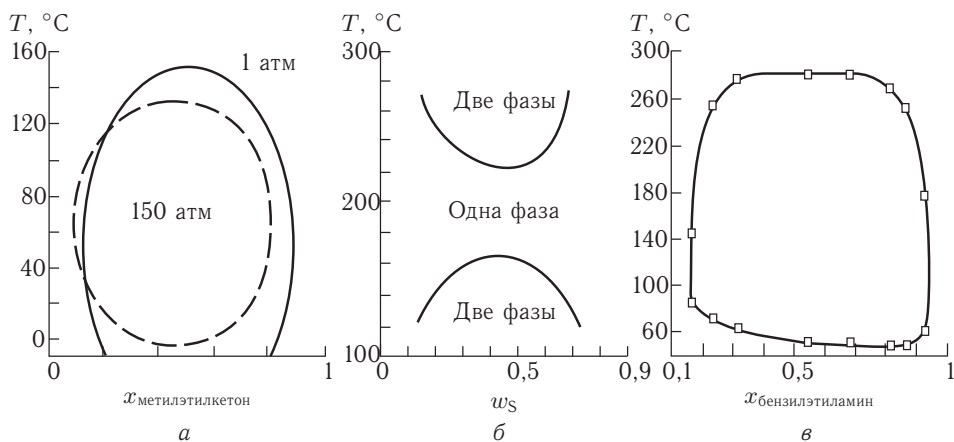


Рис. 8.3. Жидкофазные равновесия в бинарных системах вода–метилэтилкетон (а), бензол–сера (б), глицерин–бензилэтиламин (в). На рис. а штриховой линией показана фазовая диаграмма при давлении 150 атм

энергии Гиббса образования твердого раствора $(\text{HgTe})_{1-x}(\text{CdTe})_x$. Проекция выделенных на поверхности $\Delta_f G_m^{(s)}(x, T)$ точек на плоскость $T-x$ дает купол расслаивания, аналогичный изображенному на рис. 8.1.б. На практике потеря устойчивости твердого раствора приводит к изменению оптических свойств полупроводниковых стекол Cd-Hg-Te , которые используются в приборах ночного видения. Очевидно, что сведения о границах устойчивости твердой фазы необходимы для грамотного выбора составов таких стекол и формулировке рекомендаций по условиям их эксплуатации.

На рис. 8.3 приведено несколько примеров фазовых диаграмм бинарных систем с расслаивающейся жидкой фазой. В большинстве случаев с повышением температуры взаимная растворимость конденсированных фаз возрастает. Температура, при которой достигается полная растворимость, называется *верхней критической точкой расслаивания* (КТР). Помимо нее, как показано на рис. 8.3, возможна также и *нижняя критическая точка* (НТР). В некоторых системах при определенных условиях реализуются оба варианта. Представленная на рис. 8.3.б диаграмма относится к редко встречающемуся типу систем, у которых нижняя критическая температура расслаивания выше верхней. Влияние давления на равновесие конденсированных фаз заметно проявляется только при высоких температурах или вблизи критических точек. Обычно с ростом давления размеры двухфазной области сокращаются.

Равновесие конденсированных фаз: система с конгруэнтно плавящимся соединением

Энергия Гиббса стехиометрической фазы на диаграмме $G(x)$ изображается в виде вертикального отрезка, начало которого совпадает с линией энергии Гиббса гетерогенной смеси соответствующего состава. При температуре T_1 кривая $G_m^{(l)}(x)$ касается линии энергии Гиббса точечной фазы, что на фазовой диаграмме (нижний график на рис. 8.3.а) соответствует *конгруэнтному плавлению* соединения $\text{A}_{0,5}\text{B}_{0,5}$. Конгруэнтным называют фазовое превращение, при котором составы образовавшейся и исходной фаз совпадают; при *инконгруэ-*

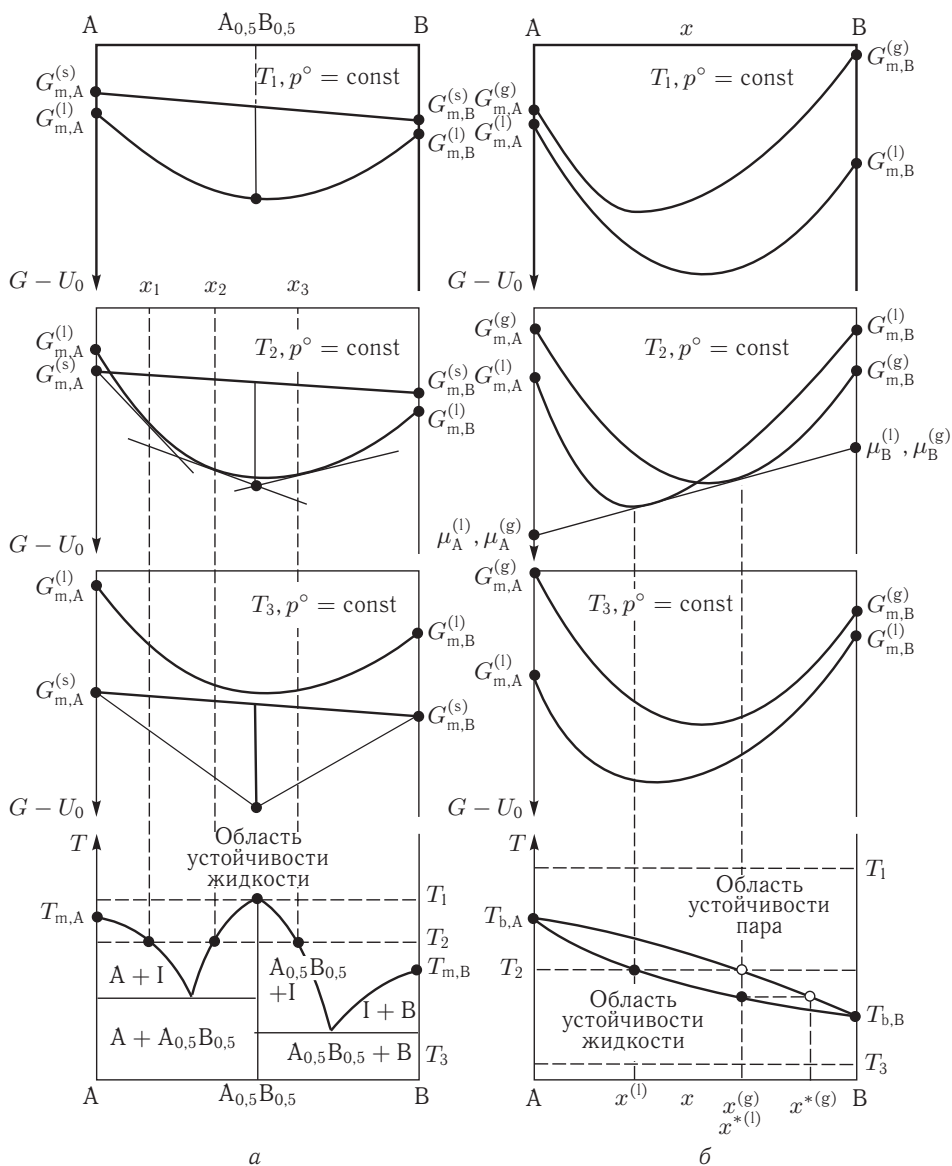


Рис. 8.4. Построение фазовых диаграмм бинарных систем: *а* — с конгруэнтно плавящимся соединением, *б* — диаграмма кипения. Линиями обозначены: энергии Гиббса фаз (сплошные жирные) и общие касательные к кривым $G(x)$ (сплошные тонкие)

энтном распаде появляются фазы, составы которых отличаются от исходного. Точку максимума на кривой ликвидуса соединения называют *дистектикой*. Возможны два типа дистектических точек (рис. 8.5.а, б). В первом случае кривая ликвидуса представляет собой пересечение двух ветвей АС и СВ, точка С относится к классу сингулярных точек. Соединения, демонстрирующие

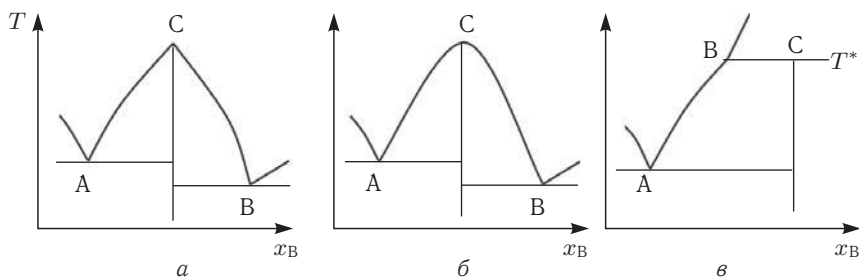


Рис. 8.5. Разные типы кривых плавления стехиометрических соединений: конгруэнтно плавящегося без диссоциации (а), конгруэнтно плавящегося с диссоциацией (б), инконгруэнтно плавящегося (в)

такое поведение при плавлении, называют недиссоциирующими в отличие от второго варианта, когда реализуется плавная кривая АСВ, и соединение при плавлении частично диссоциирует. Соотношение, связывающее между собой радиус кривизны (r) и параметры плавления соединения, было предложено А. Млодзиевским:

$$r = \frac{\Delta_m H}{8RT_m^2} \sqrt{\frac{K}{K+1}}, \quad (8.3)$$

где K — некоторая константа, характеризующая нарушение ближнего порядка при плавлении кристаллического соединения. Если $K = 0$, то $r = 0$, в этом случае на кривой плавления наблюдается сингулярная точка.

При понижении температуры до T_2 кривая энергии Гиббса жидкости пересекается с линиями точечной фазы $G(A_{0.5}B_{0.5})$ и гетерогенной смеси твердых компонентов А и В (второй сверху график на рис. 8.4.а). В результате построения трех касательных определяют границы устойчивости фаз при этой температуре: в интервале $0 \div x_1$ равновесно сосуществуют расплав и твердый компонент А, при $x_1 \div x_2$ и $x_3 \div 1$ устойчив расплав, а в интервале составов $x_2 \div x_3$ сосуществуют точечная фаза с расплавом разного состава (x_2 и x_3 соответственно). Дальнейшее понижение температуры до T_3 приведет к тому, что во всей области составов жидкость станет неустойчива, фаза $A_{0.5}B_{0.5}$ будет сосуществовать с чистыми компонентами А и В.

Результатом проделанных операций является построение изобарного сечения фазовой диаграммы системы А–В с конгруэнтно плавящимся соединением.

Часто компоненты А и В образуют соединение, плавящееся с разложением (инконгруэнтно или по перитектике). Это случай схематично изображен на рис. 8.5.в. При охлаждении расплава, соответствующего составу соединения, сначала образуется гетерогенная смесь, состоящая из жидкости и соседней с соединением фазы, и только по достижении температуры перитектики T^* начинается кристаллизация самого соединения.

Равновесие жидкость–пар

Рассмотрим парожидкостные равновесия в системе А–В (рис. 8.4.б). При температуре выше точек кипения обоих компонентов (T_1) кривая $G_m^{(g)}(x)$ во всей области составов расположена ниже кривой $G_m^{(l)}(x)$, следовательно, минимуму суммы

$$G = n^{(g)}G_m^{(g)} + n^{(l)}G_m^{(l)} \quad (8.4)$$

отвечают нулевые количества жидкости. При понижении температуры до T_2 кривые пересекаются; общая касательная к ним определяет составы равновесно сосуществующих жидкости и пара — $x^{(l)}$ и $x^{(g)}$. При дальнейшем понижении температуры до T_3 наблюдается ситуация, аналогичная верхнему графику, но теперь кривая жидкости расположена ниже кривой $G_m^{(g)}(x)$, поэтому минимальное значение функции (8.4) реализуется в отсутствие паровой фазы. Последовательно повторяя эти операции для разных значений T , можно получить фазовую диаграмму типа «чечевица» («сигара», «рыбка»), представленную в нижней части рис. 8.4.б. Точки, принадлежащие нижней кривой (черные точки), показывают температуру кипения растворов, верхней (белые точки) — состав пара. Можно заметить, что состав пара относительно равновесной жидкости сдвинут в сторону компонента с меньшей температурой кипения (т. е. бóльшим давлением пара). Согласно *первому закону Коновалова*,

насыщенный пар содержит больше (по сравнению с раствором) того компонента, увеличение концентрации которого в растворе повышает общее давление пара, т. е. понижает температуру кипения смеси при данном давлении.

Эту особенность поведения смесей широко используют при *дистилляции* (разгонке) жидкостей. Суть процедуры схематично представлена на нижнем графике рис. 8.4.б. Если нагреть до кипения (T_2) раствор состава $x^{(l)}$, а затем сконденсировать пар в жидкость, то этот конденсат ($x^{*(l)}$) закипит уже при меньшей температуре, а равновесный с ним пар будет содержать еще большее количество В ($x^{*(g)}$). Если на кривых парожидкостных равновесий нет экстремумов, то смесь практически полностью можно разделить на составляющие ее компоненты. Однако такая ситуация реализуется далеко не всегда. На рис. 8.б представлены два случая, когда кривые энергии Гиббса жидкости и пара при некоторой температуре имеют общую точку. В зависимости от взаимного расположения кривых $G_m^{(g)}(x)$ и $G_m^{(l)}(x)$ на диаграмме кипения будет проявляться верхний или нижний *азеотроп*. У азеотропного раствора при определенных давлении и температуре равновесно сосуществующие жидкость и пар имеют одинаковый состав. Согласно *второму закону Коновалова*,¹⁾

точка максимума или минимума на кривой общего давления пара отвечает раствору, состав которого одинаков с составом равновесного с ним пара, т. е. $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{x'=x''} = 0$.

Координаты азеотропа изменятся, если изменить общее давление в системе. В соответствии с *третьим законом Коновалова*,

в изотермических (или изобарических) условиях составы раствора и пара изменяются симбатно, т. е. $\frac{dx'}{dx''} > 0$.

Законы Коновалова получены эмпирически, но они также могут быть выведены как следствия обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса (см. далее «Расчет фазовых равновесий из частных условий равновесия (равенство дифференциалов химических потенциалов)»).

¹⁾ Равновесные фазы обозначены одним и двумя штрихами.

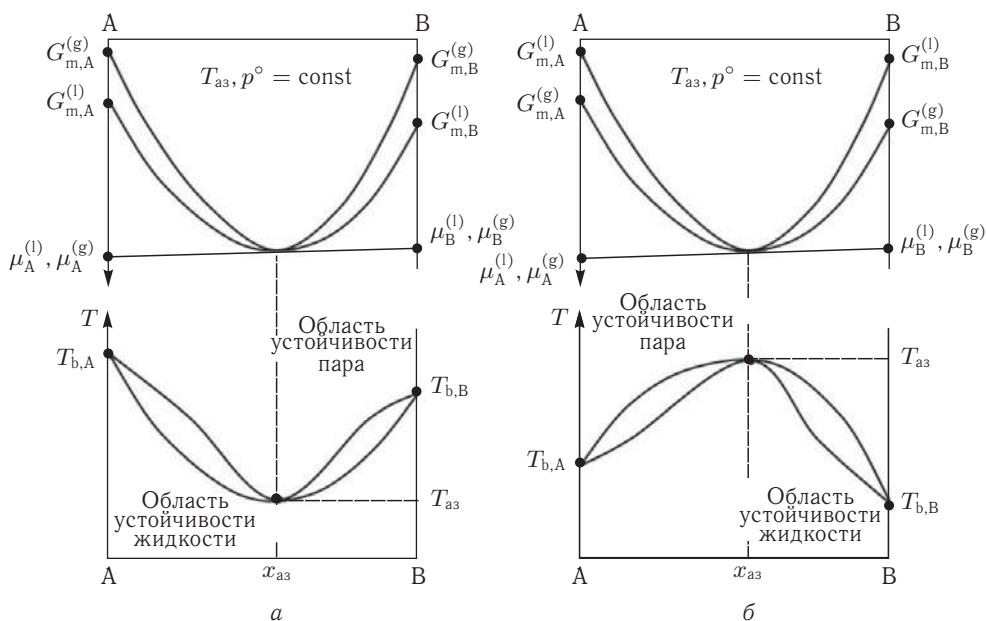


Рис. 8.6. Диаграммы кипения с нижним (а) и верхним (б) азеотропом

Между двух кривых на диаграмме парожидкостных равновесий расположена гетерогенная область, в любой точке которой количества равносильно сосуществующих жидкости и пара определяются *правилом рычага* (рис. 8.7):

количества сосуществующих фаз ' и '' в бинарной системе обратно пропорциональны длинам отрезков aa' и aa''.

Это правило является прямым следствием уравнения материального баланса в бинарной системе:

$$n_A = n^{(l)}x_A^{(l)} + n^{(g)}x_A^{(g)}, \quad (8.5.a)$$

$$n_B = n^{(l)}x_B^{(l)} + n^{(g)}x_B^{(g)}, \quad (8.5.б)$$

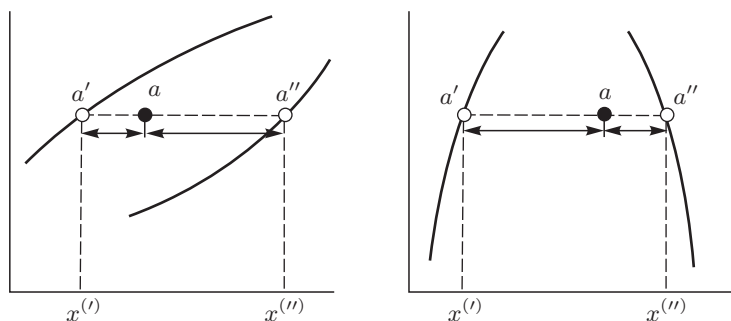


Рис. 8.7. Иллюстрация правила рычага

где n_i — количество i -го компонента, $x_i^{(j)}$ — мольная доля i -го компонента в j -ой фазе. Очевидно, что правило рычага выполняется для гетерогенной смеси двух любых фаз, а не только жидкости и пара.

Расчет фазовых равновесий из частных условий равновесия (равенство химических потенциалов)

Фазовые равновесия можно рассчитывать, используя частные условия равновесия (4.22). По аналогии с предыдущим параграфом, рассмотрим два варианта решения задачи:

- исходя из условия равенства химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах: $\mu_i' = \mu_i''$,
- исходя из условия равенства дифференциалов $d\mu_i' = d\mu_i''$ вдоль кривой фазового равновесия.

Далее приведены аналитические выражения, описывающие кривые фазовых равновесий для систем нескольких типов, рассмотренных выше.

Равновесие конденсированных фаз: система эвтектического типа

Частные условия равновесия расплава с взаимонерастворимыми в твердом состоянии веществами А и В можно записать в виде системы уравнений:

$$\begin{cases} \mu_A^{o,s}(T, p) = \mu_A^l(T, p, x_A^{(l)}) \\ \mu_B^{o,s}(T, p) = \mu_B^l(T, p, x_B^{(l)}) \end{cases} \quad (8.6)$$

Далее в качестве примера рассмотрим решение первого уравнения, для второго все операции будут идентичны. Воспользуемся выведенной ранее зависимостью химического потенциала реальной жидкости от состава, с учетом нее:

$$\mu_A^{o,s}(T, p) = \mu_A^{o,l}(T, p) + RT \ln a_A^{(l)} \quad (8.7.a)$$

или в эквивалентной форме

$$\mu_A^{o,s}(T, p) - \mu_A^{o,l}(T, p) = RT \ln a_A^{(l)}. \quad (8.7.б)$$

Разность, стоящая в левой части уравнения (8.7.б), представляет собой *параметр стабильности* твердой фазы относительно жидкости; как было показано ранее (см. § 5), он равен

$$\mu_A^{o,s}(T, p) - \mu_A^{o,l}(T, p) = -\Delta_m G_A.$$

Поэтому уравнение (8.7.б) можно переписать в виде

$$\Delta_m G_A = -RT \ln a_A^{(l)}. \quad (8.7.в)$$

Поделив правую и левую части уравнения (8.7.в) на RT , а затем продифференцировав по температуре, приходим к следующему выражению:

$$-\frac{1}{R} \frac{d(\Delta_m G_A/T)}{dT} = \frac{d(\ln a_A^{(l)})}{dT}. \quad (8.7.г)$$

В соответствии с уравнением (5.6.в) это соотношение эквивалентно

$$\frac{d(\ln a_A^{(l)})}{dT} = \frac{\Delta_m H_A}{RT^2}. \quad (8.7.д)$$

Если раствор по свойствам близок к идеальному, т. е. коэффициент активности равен 1, то последнее выражение преобразуется к виду

$$\frac{d(\ln x_A^{(l)})}{dT} = \frac{\Delta_m H_A}{RT^2} \quad (8.8.a)$$

или в интегральной форме (при допущении независимости от температуры энтальпии плавления компонента А)

$$\ln x_A = \frac{\Delta_m H_A (T - T_m)}{RT_m T}. \quad (8.8.b)$$

Равенство (8.8.a) называют *уравнением Шредера*. Оно описывает изменение растворимости твердого вещества с изменением температуры в растворах, близких по свойствам к идеальным. Анализ уравнения Шредера приводит к следующим заключениям:

- так как $\Delta_m H > 0$, то растворимость твердых веществ в жидкости должна увеличиваться с ростом температуры;
- вещества с более высокой температурой плавления менее растворимы;
- растворимость вещества во всех растворителях, с которыми оно образует идеальный раствор, не зависит от природы растворителя.

Уравнение, аналогичные (8.8.b), можно записать и для второго компонента раствора. Две кривые кристаллизации пересекаются в эвтектической точке, образуя *кривую ликвидуса* системы (см. нижний график на рис. 8.1.a).

Дальнейшие алгебраические преобразования уравнения (8.8.b) позволяют получить формулу для расчета понижения температуры замерзания (кристаллизации) раствора (6.61.6). Учитывая, что в бинарном растворе молярные доли компонентов связаны между собой соотношением $x_A + x_B = 1$ и при малом содержании вещества В логарифмическую функцию можно разложить в ряд ($\ln(1+x) \approx x$), получаем выражение:

$$\ln(1 - x_B) \approx -x_B = \frac{\Delta_m H_A (T - T_m)}{RT_m T},$$

которое преобразуется к виду:

$$T_m - T = \frac{RT_m T x_B}{\Delta_m H_A} \approx \frac{RT_m^2 x_B}{\Delta_m H_A} = \frac{RT_m^2}{\Delta_m H_A} \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{RT_m^2}{\Delta_m H_A} \frac{n_B}{1000/M_A + n_B}.$$

Учитывая определение молярности раствора, получаем формулу, аналогичную выражению (6.61.6):

$$\Delta T_m = \frac{RT_m^2 M_A}{\Delta_m H_A} m_B = K_K m_B, \quad K_K = \frac{RT_m^2 M_A}{\Delta_m H_A},$$

где криоскопическая постоянная K_K [$K \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$] выражается только через свойства растворителя.

Равновесие конденсированных фаз: система с неограниченной растворимостью в твердом и жидком состоянии

Чтобы рассчитать фазовые кривые в этом случае, воспользуемся частным условием равновесия в виде

$$\begin{cases} \mu_A^s(T, p, x^{(s)}) = \mu_A^l(T, p, x^{(l)}) \\ \mu_B^s(T, p, x^{(s)}) = \mu_B^l(T, p, x^{(l)}) \end{cases} \quad (8.9.a)$$

Раскрывая запись химических потенциалов компонентов, приходим к системе уравнений

$$\begin{cases} \mu_A^{o,s}(T, p) + RT \ln a_A^{(s)} = \mu_A^{o,l}(T, p) + RT \ln a_A^{(l)} \\ \mu_B^{o,s}(T, p) + RT \ln a_B^{(s)} = \mu_B^{o,l}(T, p) + RT \ln a_B^{(l)} \end{cases} \quad (8.9.6)$$

Для решения этой системы уравнений необходимо конкретизировать вид температурно-концентрационной зависимости активностей компонентов. В самом простом случае — идеальных твердых и жидких растворов — выражения (8.9.6) можно упростить:

$$\begin{cases} \mu_A^{o,s}(T, p) + RT \ln (1 - x^{(s)}) = \mu_A^{o,l}(T, p) + RT \ln (1 - x^{(l)}) \\ \mu_B^{o,s}(T, p) + RT \ln x^{(s)} = \mu_B^{o,l}(T, p) + RT \ln x^{(l)} \end{cases} \quad (8.9.в)$$

Учитывая, что разности $\mu_A^{o,l} - \mu_A^{o,s} = \Delta_m G_A(T)$, $\mu_B^{o,l} - \mu_B^{o,s} = \Delta_m G_B(T)$ представляют собой мольные энергии Гиббса плавления компонентов (параметры стабильности), записанную выше систему уравнений можно переписать в виде

$$\begin{cases} \ln \frac{1 - x^{(l)}}{1 - x^{(s)}} = -\frac{\Delta_m G_A(T)}{RT} \\ \ln \frac{x^{(l)}}{x^{(s)}} = -\frac{\Delta_m G_B(T)}{RT} \end{cases} \quad (8.9.г)$$

Выражая из второго уравнения $x^{(s)}$ и подставляя его в первое с последующей перегруппировкой слагаемых, получаем уравнение кривой ликвидуса системы А–В, компоненты которой неограниченно растворимы в твердом и жидком состоянии и образуют идеальные растворы:

$$x^{(l)} = \frac{1 - \exp \left[\frac{\Delta_m G_A(T)}{RT} \right]}{\exp \left[\frac{\Delta_m G_B(T)}{RT} \right] - \exp \left[\frac{\Delta_m G_A(T)}{RT} \right]} \quad (8.10)$$

Равновесие конденсированных фаз: расчет кривой ликвидуса конгруэнтно плавящегося соединения

Если в системе образуется соединение, не имеющее области гомогенности, то использовать условие равновесия в виде равенства химических потенциалов нельзя, так как для фазы постоянного состава ($n_i = \text{const}$) понятие химического потенциала не определено. В этом случае система уравнений (8.9.а) может быть сведена к уравнению

$$(1 - x^{(s)}) \mu_A^l + x^{(s)} \mu_B^l = G_s, \quad (8.11.а)$$

где $x^{(s)}$ — состав соединения, G_s — энергия Гиббса соединения. Для того чтобы выполнять какие-либо алгебраические операции с этим уравнением, необходимо задать термодинамическую модель расплава. Предполагая идеальное поведение жидкости, приходим к следующему выражению:

$$(1 - x^{(s)}) (\mu_A^{o,l} + RT \ln(1 - x^{(l)})) + x^{(s)} (\mu_B^{o,l} + RT \ln x^{(l)}) = G_s. \quad (8.11.б)$$

² Разность $G_s - (1 - x^{(s)})\mu_A^{o,l} - x^{(s)}\mu_B^{o,l} = \Delta_f G$ представляет собой энергию Гиббса образования фазы $A_{1-x^{(s)}}B_{x^{(s)}}$ из жидких компонентов.¹⁾ С учетом этого последнее равенство можно переписать в виде

$$(1 - x^{(s)})RT \ln(1 - x^{(l)}) + x^{(s)}RT \ln x^{(l)} = \Delta_f H - T\Delta_f S. \quad (8.11.в)$$

Если разрешить уравнение (8.11.в) относительно температуры в предположении независимости от нее энтальпии и энтропии образования соединения, то получим уравнение кривой ликвидуса конгруэнтно плавящегося соединения

$$T = \frac{\Delta_f H}{\Delta_f S + R \left[(1 - x^{(s)}) \ln(1 - x^{(l)}) + x^{(s)} \ln x^{(l)} \right]}. \quad (8.12)$$

По известным значениям термодинамических функций образования этого соединения из жидких компонентов с помощью формулы (8.12) можно рассчитать температуру, при которой равновесно сосуществуют фаза заданного состава $x^{(s)}$ и расплав. Это уравнение можно также рассматривать и как обоснование известной корреляции между температурами плавления и энтальпиями образования соединений. Эту корреляцию иногда используют для оценки температур плавления тугоплавких веществ, экспериментальное определение которых затруднено.

Равновесие конденсированных фаз. Осмос

Одной из особенностей рассмотренных выше равновесий была подвижность обоих компонентов, в результате чего оба они могли присутствовать во всех фазах системы, поэтому частное условие равновесия записывалось по каждому компоненту. Ниже рассмотрен случай, чрезвычайно важный с практической точки зрения, когда один из компонентов не может быть переведен в сосуществующую фазу из-за наличия полупроницаемой мембраны.

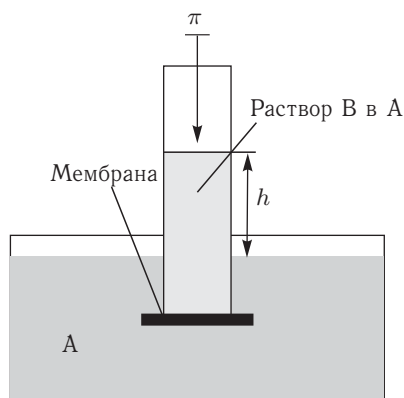


Рис. 8.8. Схема осмометра

На рис. 8.8 изображена схема устройства, называемого *осмометром*. В емкость, открытую на атмосферу, заливается чистый растворитель А. В него погружается трубка с раствором вещества В в А, в нижней части трубки находится мембрана. Эта мембрана пропускает молекулы растворителя, но препятствует прохождению молекул растворенного вещества. Из-за различия химических потенциалов вещества А внутри и снаружи трубки начинается его перенос через мембрану до достижения некоторого равновесного состояния, в результате чего уровень жидкости в трубке поднимается. Давление, которое надо приложить,

¹⁾ Для перехода к функциям образования из твердых компонентов надо учесть параметры стабильности А и В, т.е. из обеих частей уравнения (8.11.6) вычесть $((1 - x^{(s)})\mu_A^{o,s} + x^{(s)}\mu_B^{o,s})$ и провести необходимые алгебраические преобразования.

чтобы выровнять уровни жидкостей в сосуде и трубке, называют *осмотическим давлением*, а само явление переноса — *осмосом*. Осмотическое давление раствора показывает, какое гидростатическое давление надо приложить к раствору, чтобы повысить потенциал растворителя в растворе до его значения в чистом растворителе. Для расчета давления столба жидкости используют формулу Лапласа:

$$\pi = \rho gh, \quad (8.13)$$

где ρ — плотность раствора, g — ускорение свободного падения ($9,8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$), h — высота подъема столба жидкости, π — осмотическое давление. Осмотическое давление можно также связать с концентрацией раствора, если воспользоваться условием равновесия в виде

$$\mu_A^{\circ,l}(T, p^\circ) = \mu_A^l(T, p) = \mu_A^{*,l}(T, p^\circ + \pi) + RT \ln a_A^{(l)}, \quad (8.14.a)$$

где $\mu_A^{*,l}(T, p^\circ + \pi)$ — химический потенциал чистого растворителя, находящегося при температуре T и давлении, отличающемся от стандартного на величину π . Для того чтобы перейти к единому уровню отсчета и сократить неизвестные слагаемые, воспользуемся уравнением (5.15.6). С учетом него получаем соотношение

$$\mu_A^{*,l}(T, p^\circ + \pi) - \mu_A^{\circ,l}(T, p^\circ) = \int_{p^\circ}^{p^\circ + \pi} \left(\frac{\partial \mu_A^{(l)}}{\partial p} \right) dp = V_{m,A}^{(l)} (p^\circ + \pi - p^\circ) = V_{m,A}^{(l)} \pi, \quad (8.14.6)$$

в котором сомножитель $V_{m,A}^{(l)}$ представляет собой мольный объем чистого растворителя. Подставляя соотношение (8.14.6) в уравнение (8.14.a), приходим к выражению, связывающему активность растворителя в растворе с осмотическим давлением:

$$\ln a_A^{(l)} = - \frac{V_{m,A}^{(l)} \pi}{RT}. \quad (8.14.в)$$

Последнее уравнение положено в основу метода определения активности растворителя по результатам измерений осмотического давления. Коэффициент

$$\phi = \frac{\mu_A - \mu_A^\circ}{RT \ln a_A} = \frac{x - 1}{x} \ln a_A \quad (8.15)$$

принято называть *осмотическим коэффициентом*. При расчетах ϕ обычно используют симметричную нормировку.

Выполняя простейшие алгебраические преобразования выражения (8.14.в), можно получить *уравнение Вант-Гоффа* для расчета осмотического давления по известной концентрации раствора (см. уравнение (6.61.г)). При выводе делается допущение, что в растворе содержится очень небольшое количество растворенного вещества, так что раствор можно считать почти идеальным:

$$\begin{aligned} \pi &= - \frac{RT}{V_{m,A}^{(l)}} \ln x_A^{(l)} = - \frac{RT}{V_{m,A}^{(l)}} \ln (1 - x_B^{(l)}) \approx \frac{RT x_B^{(l)}}{V_{m,A}^{(l)}} = \\ &= \frac{RT n_B^{(l)}}{V_{m,A}^{(l)} (n_A^{(l)} + n_B^{(l)})} \approx \frac{RT n_B^{(l)}}{V_{m,A}^{(l)} n_A^{(l)}} = \frac{RT n_B^{(l)}}{V_A^{(l)}} = cRT. \end{aligned}$$

Осмотические явления широко распространены в природе и используются в технологии. Существование осмотического давления — одна из причин подъема воды в стеблях растений. Для того чтобы накачать ее до вершины дерева, значение π должно достигать 10–15 бар. Внутриклеточное давление при 37 °C составляет приблизительно 7,8 бар, именно из этой величины рассчитывается концентрация изотонического раствора для внутривенного вливания пациентам. Для обессоливания морской воды используют обратный осмос; например, для 50%-ной очистки морской воды надо приложить избыточное давление приблизительно в 60 бар. В растворах электролитов дополнительное осмотическое давление возникает за счет транспорта небольших по размерам ионов, что приводит к весьма интересным явлениям (эффект Гиббса–Доннана).

Равновесие жидкость–пар

Аналитические выражения, описывающие парожидкостные равновесия в бинарной системе, как и равновесия конденсированных фаз, выводят из частных условий равновесия в виде

$$\begin{cases} \mu_A^g(T, p, y_A) = \mu_A^l(T, p, x_A) \\ \mu_B^g(T, p, y_B) = \mu_B^l(T, p, x_B) \end{cases}, \quad (8.16.a)$$

где x_i , y_i — мольные доли компонентов в жидкости и паре соответственно. При построении диаграммы жидкость–пар минимизацией энергии Гиббса был рассмотрен случай, когда оба компонента присутствовали в жидкой и паровой фазах. Если же вещество В нелетучее, т. е. компонент В является неподвижным, можно ограничиться первым из уравнений (8.16.a). В этом случае условие равновесия преобразуется к виду

$$\mu_A^{o,g}(T) = \mu_A^{o,l}(T, p) + RT \ln a_A^{(l)}. \quad (8.16.b)$$

Разность стандартных химических потенциалов А в паровой и жидкой фазах представляет собой изменение энергии Гиббса при переходе А из состояния жидкости в пар, т. е. параметр стабильности газа относительно жидкости, равный (см. уравнение (6.25))

$$\mu_A^{o,g}(T) - \mu_A^{o,l}(T) = \Delta_v G(T) = -RT \ln \frac{p_A^s}{p}.$$

С учетом последнего уравнения можно записать соотношение, аналогичное по форме, но противоположное по знаку выражению (8.7.v):

$$\ln a_A^{(l)} = \frac{\Delta_v G(T)}{RT}.$$

Выполняя те же самые математические преобразования, что и с уравнениями (8.7), (8.8), получаем выражение для расчета повышения температуры кипения раствора (T_b) по сравнению с чистым растворителем:

$$\Delta T_b = \frac{RT_b^2 M_A}{\Delta_v H_A} m_B = K_3 m_B, \quad (8.17)$$

где K_3 — *эбулиоскопическая постоянная*. Размерность ее, как и криоскопической константы в выражении (6.61.b), составляет $[K \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}]$. На рис. 8.9 изменение температуры кристаллизации и кипения раствора по сравнению с чистым растворителем проиллюстрировано с помощью диаграммы $\mu_A(T)$.

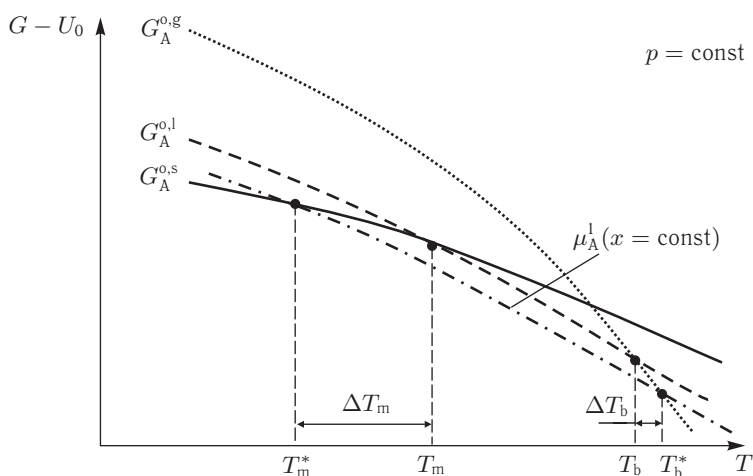


Рис. 8.9. Изменение температуры фазовых превращений растворителя А при добавлении растворенного вещества. Мольные энергии Гиббса фаз изображены линиями: сплошной — твердая фаза, штриховой — жидкость, пунктирной — газ. Штрих-пунктирная линия соответствует химическому потенциалу компонента А в растворе заданного состава x

Зависимость мольной энергии Гиббса чистого растворителя А от температуры изображена штриховой линией, штрих-пунктир соответствует химическому потенциалу А в растворе. Так как $RT \ln x < 0$ при любом значении $x < 1$, график $\mu_A^1(T)$ расположен ниже, чем $G_A^{0,l}(T)$. Пересечение кривой $\mu_A^1(T)$ с линиями $G_A^{0,s}(T)$ и $G_A^{0,g}(T)$ определяет температуры кристаллизации и кипения раствора соответственно. Из графиков на рис. 8.9 видно, что температура кристаллизации понижается сильнее, чем повышается температура кипения: для одного и того же растворителя криоскопическая константа K_K больше эбуллиоскопической K_E .

При решении практических задач часто помимо диаграмм кипения ($T-x$) используют и p - x -диаграммы. Для получения аналитических зависимостей общего давления пара (p) от состава раствора (x) и газовой фазы (y) можно воспользоваться законом Дальтона и аналогом закона Рауля для неидеальных систем.

Давление пара над раствором, образованным двумя летучими компонентами, в соответствии с законом Дальтона равно

$$p = p_A + p_B = a_A p_A^s + a_B p_B^s = \gamma_A (1-x) p_A^s + \gamma_B x p_B^s = \gamma_A p_A^s + x (\gamma_B p_B^s - \gamma_A p_A^s). \quad (8.18.a)$$

Если коэффициенты активности компонентов можно принять равными 1, то зависимость общего давления в системе от состава раствора описывается прямой линией (см. рис. 8.10.а). В общем случае, однако, $\gamma = \gamma(x)$, поэтому функция $p(x)$ нелинейная (см. рис. 8.10.б).

Состав пара связан с общим давлением соотношением

$$y = \frac{p_B}{p} = \frac{x p_B^s}{\gamma_A (1-x) p_A^s + \gamma_B x p_B^s}, \quad (8.18.б)$$

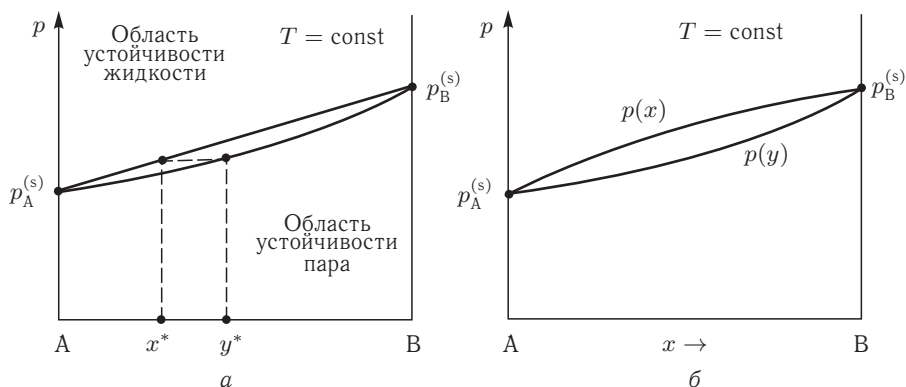


Рис. 8.10. Диаграммы давление–состав бинарной системы: с идеальной жидкой фазой (а) и в случае реального раствора $A_{1-x}B_x$ (б)

которое для идеальных растворов преобразуется к виду

$$y = \frac{p_B}{p} = \frac{x p_B^s}{(1-x)p_A^s + x p_B^s} = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}, \quad (8.18.в)$$

где символом α обозначен коэффициент однократного (идеального) разделения.

$$\alpha_{id} = \frac{p_B^s}{p_A^s}. \quad (8.19.a)$$

На основании приведенных выше выражений (8.18) можно сделать вывод, что зависимости $p(y)$ и $x(y)$ нелинейны. При этом, в соответствии с первым законом Коновалова, пар всегда обогащен легколетучим компонентом ($y^* > x^*$).

Если в конденсированной фазе наблюдаются отклонения от идеального поведения, то для оценки параметра α используют соотношение

$$\alpha = \frac{\gamma_B p_B^s}{\gamma_A p_A^s}, \quad (8.19.б)$$

которое для разбавленных растворов в симметричной системе сравнения преобразуется к виду

$$\alpha = \frac{p_B^s}{p_A^s} \gamma_B^\infty. \quad (8.19.в)$$

Последнее соотношение показывает, что для расчета коэффициента разделения достаточно знать предельные значения коэффициента активности растворенного вещества γ^∞ при интересующей температуре. Как уже отмечалось ранее (см. § 6), эта величина для многих систем определена с высокой степенью надежности, что позволяет априори оценивать эффективность процесса дистилляции интересующих смесей. В качестве примера в табл. 8.1 даны значения γ_M^∞ и содержание примесей в исходном и очищенном вакуумной дистилляцией свинце.¹⁾

¹⁾ Данные взяты из книги Морачевский Ан. Г., Кохацкая М. С. Прикладная химическая термодинамика. — С-Пб.: Изд-во Политехнического университета, 2008. С. 130–131.

Таблица 8.1. Предельные коэффициенты активности γ_M^∞ и эффективность очистки свинца вакуумной дистилляцией

Примесь	T, К	γ_M^∞	Содержание примеси: $c \cdot 10^5$, %	
			До очистки	После очистки
Ag	1273	2,031	5–30	0,01–0,1
Al	1270	22,07	2–5	0,1–0,2

Расчет фазовых равновесий из частных условий равновесия (равенство дифференциалов химических потенциалов)

Использование частных условий равновесия фаз «'» и «''» в дифференциальной форме

$$\begin{aligned} d\mu'_A(T, p, x) &= d\mu''_A(T, p, x), \\ d\mu'_B(T, p, x) &= d\mu''_B(T, p, x), \end{aligned} \quad (8.20)$$

где $x = x_B$, α — ' или '', можно записать

$$(\overline{V}'_A - \overline{V}''_A)dp - (\overline{S}'_A - \overline{S}''_A)dT = \left(\frac{\partial \mu''_A}{\partial x''}\right)_{p,T} dx'' - \left(\frac{\partial \mu'_A}{\partial x'}\right)_{p,T} dx', \quad (8.21.a)$$

$$(\overline{V}'_B - \overline{V}''_B)dp - (\overline{S}'_B - \overline{S}''_B)dT = \left(\frac{\partial \mu''_B}{\partial x''}\right)_{p,T} dx'' - \left(\frac{\partial \mu'_B}{\partial x'}\right)_{p,T} dx', \quad (8.21.б)$$

Учитывая взаимосвязь между химическими потенциалами компонентов и энергией Гиббса бинарного раствора (6.14), а также равенство полных дифференциалов $d\left(\frac{\partial G'}{\partial x'}\right)_{p,T} = d\left(\frac{\partial G''}{\partial x''}\right)_{p,T}$ на кривой фазового равновесия,¹⁾ представленные выше выражения можно привести к виду *обобщенных уравнений Ван-дер-Ваальса*

$$\begin{aligned} &\left[V'' - V' - (x'' - x') \left(\frac{\partial V'}{\partial x'} \right)_{p,T} \right] dp - \\ &- \left[S'' - S' - (x'' - x') \left(\frac{\partial S'}{\partial x'} \right)_{p,T} \right] dT = (x'' - x') \left(\frac{\partial^2 G'}{\partial x'^2} \right)_{p,T} dx', \end{aligned} \quad (8.22.a)$$

$$\begin{aligned} &\left[V' - V'' - (x' - x'') \left(\frac{\partial V''}{\partial x''} \right)_{p,T} \right] dp - \\ &- \left[S' - S'' - (x' - x'') \left(\frac{\partial S''}{\partial x''} \right)_{p,T} \right] dT = (x' - x'') \left(\frac{\partial^2 G''}{\partial x''^2} \right)_{p,T} dx''. \end{aligned} \quad (8.22.б)$$

Выражения в скобках, стоящие перед дифференциалами температуры и давления, имеют простой физический смысл: они характеризуют изменение объема и энтропии двухфазной системы при изобарно-изотермическом процессе образования 1 моль одной фазы из бесконечно большого количества другой.

¹⁾ В бинарной системе $\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{p,T} = \mu_B - \mu_A$.

Для практического использования выражений (8.21), (8.22) необходимо конкретизировать вид частных производных химических потенциалов по мольной доле второго компонента. В общем случае

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x}\right)_{p,T} = -x \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right) = -\frac{RT}{1-x} + \left(\frac{\partial \mu_A^{\text{ex}}}{\partial x}\right)_{p,T}, \quad (8.23.a)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial x}\right)_{p,T} = (1-x) \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right) = \frac{RT}{x} + \left(\frac{\partial \mu_B^{\text{ex}}}{\partial x}\right)_{p,T}. \quad (8.23.б)$$

В случае идеальных растворов

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x}\right)_{p,T} = -x \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right) = -\frac{RT}{1-x}, \quad (8.24.a)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial x}\right)_{p,T} = (1-x) \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right) = \frac{RT}{x}. \quad (8.24.б)$$

Обобщенные уравнения Ван-дер-Ваальса позволяют получить большинство выражений, описывающих фазовые равновесия в бинарных системах, в частности все формулы для коллигативных свойств растворов. Допущения, которые необходимо при этом принять, обобщены в виде схемы на рис. (8.11). В качестве примера использования этой схемы ниже более подробно приведен вывод формулы Планка–Ван Лаара, с помощью которой оценивают влияние давления на растворимость вещества.

Рассмотрим двухфазную систему, состоящую из чистого твердого вещества (обозначим его индексом «'») и его насыщенного раствора (индекс «''»). Растворимость компонента В равна мольной доле В в растворе (x''). Примем, что температура системы постоянна ($T = \text{const}$), следовательно, $dT = 0$. Так как твердая фаза представляет собой чистое вещество В, то $x' = 1$, $dx' = 0$, а вместо парциального мольного объема компонента В в фазе «'» следует использовать его мольный объем, т. е. $\bar{V}_B' = V_B^{0,s}$. С учетом принятых допущений уравнения Ван-дер-Ваальса упрощаются. Так, левая и средняя части уравнения (8.21.б) преобразуются к виду

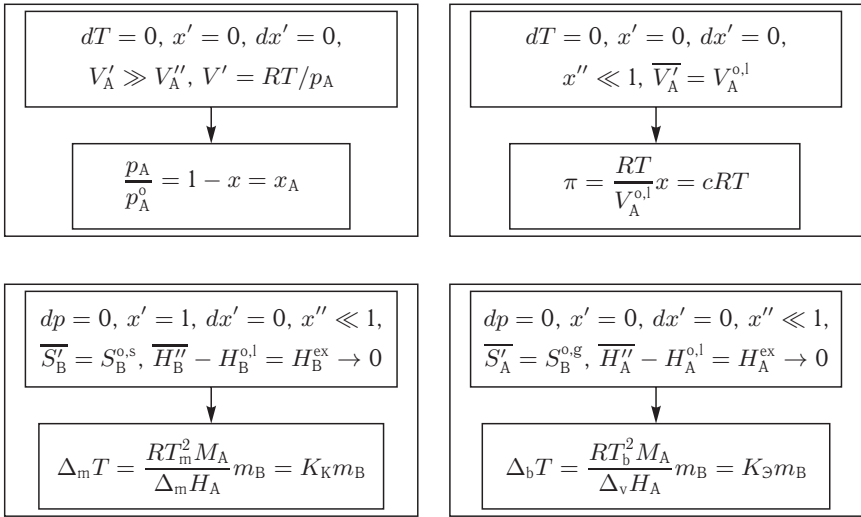
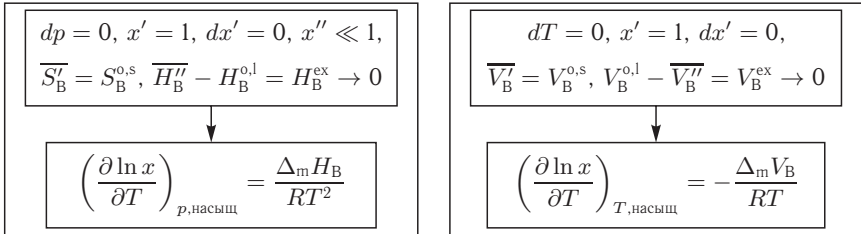
$$\begin{aligned} (\bar{V}_B' - \bar{V}_B'') dp - (\bar{S}_B' - \bar{S}_B'') dT &= (\bar{V}_B' - \bar{V}_B'') dp = (V_B^{0,s} - \bar{V}_B'') dp, \\ \left(\frac{\partial \mu_B''}{\partial x''}\right)_{p,T} dx'' - \left(\frac{\partial \mu_B'}{\partial x'}\right)_{p,T} dx' &= \left(\frac{\partial \mu_B''}{\partial x''}\right)_{p,T} dx'' = \frac{RT}{x''} dx'' = RT d \ln x'' \end{aligned}$$

соответственно. Приравнявая правые части записанных выражений, получаем соотношение

$$(V_B^{0,s} - \bar{V}_B'') dp = \frac{RT}{x''} dx'' = RT d \ln x''.$$

Выражение, стоящее в скобках в левой части последнего уравнения, не изменится, если к нему прибавить и вычесть мольный объем жидкого компонента В, т. е. $V_B^{0,l}$. Разность $V_B^{0,l} - \bar{V}_B''$ представляет собой избыточный парциальный объем, в разбавленных растворах он близок к нулю. Разность $V_B^{0,s} - V_B^{0,l}$ есть не что иное, как взятое с обратным знаком изменение объема при плавлении

Коллигативные свойства

Растворимость как $f(T, p)$ 

Законы Коновалова

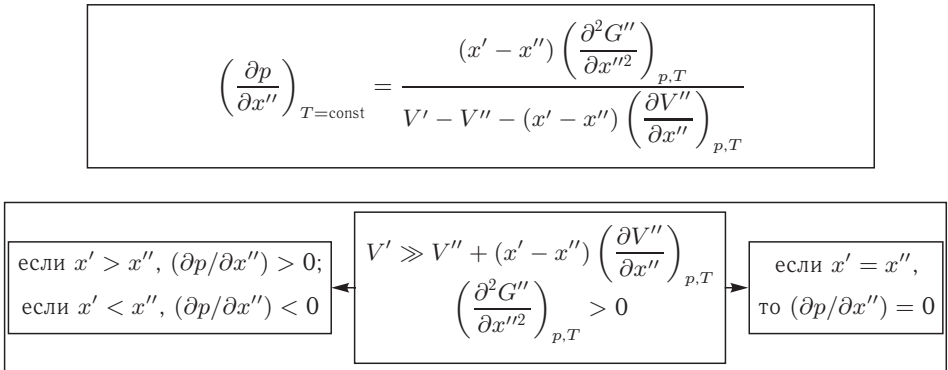


Рис. 8.11. Схема вывода уравнений, описывающих некоторые виды фазовых равновесий, из обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса. Жидкость обозначена символом «'», твердая и газообразная фазы — символом «''»

компонента В. С учетом этого после разделения переменных приходим к *уравнению Планка–Ван Лаара*

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial p}\right)_{T, \text{насыщ}} = -\frac{\Delta_m V_B}{RT}. \quad (8.25)$$

Согласно уравнению (8.25), с повышением давления должна уменьшаться растворимость веществ, у которых молярный объем жидкости больше молярного объема твердой фазы.

При использовании этого уравнения и выражений, описывающих коллигативные свойства, следует помнить о допущениях, которые были приняты при их выводе. Нельзя распространять полученные закономерности на растворы, свойства которых заметно отличаются от идеальных.

Обобщенные уравнения (8.21) применимы к двухфазным системам любой компонентности; для бинарных систем они были получены Я. Д. Ван-дер-Ваальсом, на многокомпонентные системы распространены А. В. Сторонкиным. В случае однокомпонентной системы все концентрационные слагаемые в уравнениях (8.21), (8.22) исчезают, и уравнение Ван-дер-Ваальса переходит в уравнение Клаузиуса–Клапейрона.

Главное достоинство обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса заключается в том, что оно позволяет в аналитическом виде выразить общие закономерности теории фазовых равновесий; основная проблема, ограничивающая широкое использование этого уравнения, — получение его интегральной формы.

Рассмотренные выше расчеты фазовых равновесий являются одной из наиболее представительных групп задач прикладной химической термодинамики. Они позволяют теоретически находить оптимальные условия проведения интересующих процессов и эксплуатационные характеристики материалов. С их помощью можно заметно сократить объем экспериментальных исследований при разработке новых и совершенствовании существующих технологий получения веществ.

§ 9. Химическое равновесие

Химическим равновесием называется такое состояние системы химически реагирующих веществ, при котором ее характеристическая функция при фиксированных естественных переменных минимальна. Если в системе протекает обратимая химическая реакция, то при равновесии скорости прямой и обратной реакций равны, и с течением времени не происходит изменения количеств составляющих веществ в реакционной смеси. Любая химическая реакция в закрытой системе может быть представлена как результат обмена (перераспределения) компонентов системы между составляющими веществами.

Как было показано в §§ 4, 5, самопроизвольное протекание химической реакции характеризуется неотрицательным значением химического сродства и сопровождается уменьшением энергии Гиббса системы. Частное условие химического равновесия записывают в виде

$$\sum_j \mu_j \nu_j = 0 \text{ или } A = 0, \quad (9.1)$$

где μ_j — химический потенциал j -го составляющего вещества, ν_j — стехиометрический коэффициент j -го вещества в уравнении реакции, A — сродство химической реакции.

На рис. 9.1 представлена зависимость энергии Гиббса системы от химической переменной ξ при $p, T = \text{const}$. Энергию Гиббса реакции $\Delta_r G$ определяют как наклон касательной к кривой зависимости энергии Гиббса системы от степени протекания химической реакции (т. е. ξ).

Как видно из рисунка, минимуму энергии Гиббса соответствует состояние, отмеченное звездочкой (*). В этой точке

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum \nu_j \mu_j = \Delta_r G = 0. \quad (9.2)$$

Слева от минимума

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \Delta_r G < 0, \quad (9.3)$$

и реакция самопроизвольно протекает в прямом направлении, справа от минимума

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \Delta_r G > 0, \quad (9.4)$$

и спонтанно протекает обратная реакция.

Уравнение изотермы химической реакции. Константа равновесия

Для того чтобы рассчитывать химические равновесия, т. е. определять состав равновесной смеси, надо конкретизировать вид зависимости химического потенциала реагентов и продуктов от переменных, выражающих состав, p и T . Рассмотрим реакцию



протекающую в газовой фазе при постоянной температуре T . Пусть все реагенты представляют собой идеальные газы. Тогда химический потенциал каждого

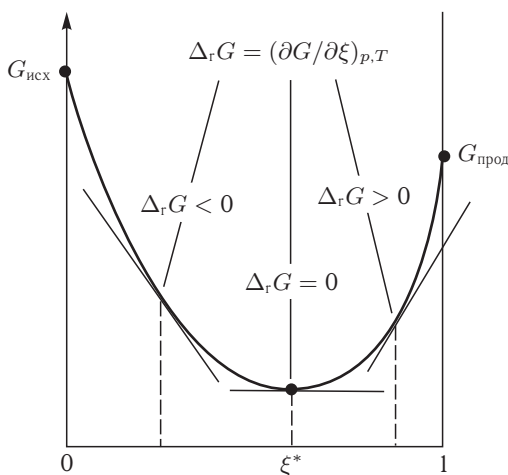


Рис. 9.1. Зависимость энергии Гиббса системы от химической переменной

из участников реакции можно записать как ¹⁾

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{p}_i.$$

Энергия Гиббса реакции (I) равна

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = \\ &= c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ + RT \ln \frac{\tilde{p}_C^c \tilde{p}_D^d}{\tilde{p}_A^a \tilde{p}_B^b} = \\ &= \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{\tilde{p}_C^c \tilde{p}_D^d}{\tilde{p}_A^a \tilde{p}_B^b}. \end{aligned} \quad (9.5)$$

Выражение

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{\tilde{p}_C^c \tilde{p}_D^d}{\tilde{p}_A^a \tilde{p}_B^b} \quad (9.6)$$

называют уравнением *изотермы реакции*. Первое слагаемое

$$\Delta_r G^\circ = (c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ) \quad (9.7)$$

представляет собой *стандартную энергию Гиббса реакции*, оно численно равно энергии Гиббса реакции, парциальные давления участников которой равны 1 бар. Во втором слагаемом под знаком логарифма стоят величины \tilde{p}_i , которые соответствуют приведенным парциальным давлениям реагирующих веществ при определенном значении ξ . При достижении равновесия $\Delta_r G = 0$, и

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \left[\frac{\tilde{p}_C^c \tilde{p}_D^d}{\tilde{p}_A^a \tilde{p}_B^b} \right]_{\text{равн}}. \quad (9.8)$$

В выражении (9.8), в отличие от соотношения (9.6), под знаком логарифма в квадратных скобках стоит произведение *равновесных* значений парциальных давлений продуктов и реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Это произведение принято называть *константой равновесия* химической реакции в газовой фазе:

$$K_p = \left[\frac{\tilde{p}_C^c \tilde{p}_D^d}{\tilde{p}_A^a \tilde{p}_B^b} \right]_{\text{равн}} = \exp \left(- \frac{c\mu_C^\circ(T) + d\mu_D^\circ(T) - b\mu_B^\circ(T) - a\mu_A^\circ(T)}{RT} \right). \quad (9.9)$$

Введение константы равновесия позволяет переписать уравнения (9.8) и (9.6) в виде

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p, \quad (9.10)$$

$$\Delta_r G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{\tilde{p}_C^c \tilde{p}_D^d}{\tilde{p}_A^a \tilde{p}_B^b}. \quad (9.11)$$

Эти выражения играют чрезвычайно важную роль при расчетах химических реакций:

- используя справочные данные для расчета $\Delta_r G^\circ$, можно, не проводя эксперимента, определить равновесный состав смеси;

¹⁾ Напомним, что под знаком логарифма стоят приведенные давления, т. е. $\tilde{p}_i = \frac{p_i}{p_i^\circ}$, где $p_i^\circ = 1$ бар.

• если известны стандартная энергия Гиббса реакции (или константа равновесия) и парциальные давления реагирующих веществ в момент их смешения или при заданном значении ξ , можно по знаку $\Delta_r G$ судить о направлении процесса;

• второе слагаемое в уравнении (9.11) представляет собой функцию текущих значений парциальных давлений (активностей, концентраций) участников реакции, в зарубежных учебниках оно обозначается как $RT \ln Q$. С помощью уравнения изотермы реакции можно оценить значения парциальных давлений (или активностей) составляющих веществ, при которых процесс будет осуществляться в желаемом направлении при заданных условиях.

Помимо константы равновесия, выраженной через парциальные давления (уравнение (9.9)), в термодинамических расчетах используют константы равновесия, выраженные через другие переменные, например мольную долю x или молярность c . В этом случае для реакции (I)

$$K_x = \left[\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \right]_{\text{равн}}, \quad (9.12.a)$$

$$K_c = \left[\frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} \right]_{\text{равн}}. \quad (9.12.б)$$

Взаимосвязь между K_p , K_x и K_c для реакций в газовой фазе устанавливают с помощью закона Дальтона и уравнения состояния идеального газа:

$$K_p = \left[\frac{\tilde{p}_C^c \tilde{p}_D^d}{\tilde{p}_A^a \tilde{p}_B^b} \right]_{\text{равн}} = \left[\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \right]_{\text{равн}} p^{c+d-a-b} = K_x \tilde{p}^{c+d-a-b}, \quad (9.13.a)$$

$$K_p = \left[\frac{\tilde{p}_C^c \tilde{p}_D^d}{\tilde{p}_A^a \tilde{p}_B^b} \right]_{\text{равн}} = \left[\frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} \right]_{\text{равн}} (RT)^{c+d-a-b} = K_c (RT)^{c+d-a-b}, \quad (9.13.б)$$

где \tilde{p} — суммарное приведенное давление газа. Для неидеальных газов константу равновесия записывают аналогично выражению (9.9), но вместо парциальных давлений паров в формуле фигурируют приведенные летучести:

$$K_f = \left[\frac{\tilde{f}_C^c \tilde{f}_D^d}{\tilde{f}_A^a \tilde{f}_B^b} \right]_{\text{равн}}. \quad (9.14)$$

Для конденсированных идеальных и реальных растворов химические потенциалы компонентов определяются соотношениями (6.24) и (6.26):

$$\mu_i(p, T, x) = \mu_i^\circ(p, T) + RT \ln x_i, \quad \mu_i(p, T, x) = \mu_i^\circ(p, T) + RT \ln a_i.$$

Если реакция (I) протекает в конденсированной фазе, то в случае идеального раствора

$$K_x = \exp \left(-\frac{c\mu_C^\circ(p, T) + d\mu_D^\circ(p, T) - a\mu_A^\circ(p, T) - b\mu_B^\circ(p, T)}{RT} \right) = \left[\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \right]_{\text{равн}}, \quad (9.15.a)$$

в случае реального раствора

$$K_a = \exp \left(-\frac{c\mu_C^\circ(p, T) + d\mu_D^\circ(p, T) - a\mu_A^\circ(p, T) - b\mu_B^\circ(p, T)}{RT} \right) = \left[\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right]_{\text{равн}}. \quad (9.15.б)$$

Записанные выше соотношения, связывающие парциальные давления, концентрации, молярные доли, летучести или активности, носят название *закона действующих масс*.¹⁾

Все константы равновесия — величины безразмерные. Введение размерности K_c в некоторых учебных пособиях связано с необходимостью указания концентрационной шкалы, выбранной за уровень отсчета свойств жидкого раствора (например, моль \cdot л⁻¹ или моль \cdot м⁻³). Этот вопрос уже обсуждался ранее при введении понятия «активность».

Зависимость константы равновесия от термодинамических переменных

Константы равновесия напрямую связаны со стандартными химическими потенциалами компонентов (см. уравнения (9.9) и (9.15)), поэтому для выяснения зависимости этих констант от тех или иных переменных достаточно проанализировать зависимость от этих переменных стандартных химических потенциалов. Стандартный химический потенциал идеального и реального газов является функцией только температуры, поэтому константы K_p и K_f зависят только от температуры. Константы равновесия реакций в конденсированной фазе являются функцией и температуры, и давления. При этом следует иметь в виду еще одну особенность стандартизации свойств конденсированной фазы: для растворов приняты две системы нормировки — симметричная и асимметричная, в которых значения μ_i° различаются между собой, что соответствующим образом отражается на значениях констант равновесия. Численные значения μ_i° зависят также от выбранной концентрационной шкалы.

Выбор стандартного состояния компонентов раствора имеет свою специфику и при расчетах химических равновесий в биохимических системах. При симметричной нормировке за стандартное состояние компонентов обычно принимают состояние чистого вещества, т. е. с единичной активностью. В биологии выбирают иные, *биохимические стандартные состояния*, которым соответствуют:

- рН = 7 (активность ионов водорода 10^{-7} , нейтральный раствор), активности остальных участников реакции в стандартном состоянии равны 1;
- рН = 7; активности всех участников реакции, кроме H_2O , равны 0,01, у воды $a = 1$; $a_{\text{O}_2} = \tilde{p}_{\text{O}_2} = 0,2$, $a_{\text{CO}_2} = \tilde{p}_{\text{CO}_2} = 0,05$.

Иногда стандартизуют и активности ионов кальция и магния, но широкого распространения такая система стандартов не получила.

Зависимость константы равновесия **от температуры** можно получить, дифференцируя по T правую и левую части уравнения (9.10):

$$\left(\frac{\partial(\Delta_r G^\circ)}{\partial T}\right)_p = -R \ln K_p - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r G^\circ}{T} - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p, \quad (9.16)$$

откуда получаем

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{R} \left[\frac{\Delta_r G^\circ}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial(\Delta_r G^\circ)}{\partial T}\right)_p \right]. \quad (9.17.a)$$

¹⁾ В главе V будет дана формулировка закона действующих масс для скорости реакции, предложенная Гульдбергом и Вааге.

Выражение, стоящее в квадратных скобках, можно преобразовать к более простому виду с учетом уравнения Гиббса–Гельмгольца (см. § 5):

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{R} \left[\frac{\Delta_r G^\circ}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial (\Delta_r G^\circ)}{\partial T} \right)_p \right] = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}. \quad (9.17.6)$$

Аналогично получается выражение для зависимости K_c от температуры:

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta_r U^\circ}{RT^2}. \quad (9.17.в)$$

Уравнения (9.17.6) и (9.17.в) называют *уравнениями изобары* и *изохоры* реакции соответственно. Из этих уравнений следует, что влияние температуры на константу равновесия определяется знаком теплового эффекта. Если реакция эндотермическая, т. е.

$$\Delta_r H^\circ > 0, \text{ то } \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p > 0, \quad (9.18.a)$$

и с повышением температуры константа равновесия будет расти, равновесие сместится в сторону продуктов реакции. Если реакция экзотермическая, т. е.

$$\Delta_r H^\circ < 0, \text{ то } \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p < 0, \quad (9.18.б)$$

и с повышением температуры константа равновесия будет уменьшаться, равновесие сместится в сторону реагентов. Эти качественные выводы о влиянии температуры на химическое равновесие согласуются с общим принципом смещения равновесия (*принципом Ле Шателье–Брауна*):

если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится так, чтобы уменьшить эффект произведенного воздействия.

Повышение (или понижение) температуры сдвигает равновесие в сторону реакции, протекающей с поглощением (выделением) теплоты. Повышение давления сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества молекул газа. Добавление в равновесную смесь какого-либо составляющего реакции сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества этого составляющего.

При интегрировании уравнений (9.18) нужно знать температурные зависимости $\Delta_r H^\circ(T)$ и $\Delta_r U^\circ(T)$. Если расчеты равновесий проводятся в небольшом температурном интервале, можно принять, что эти величины постоянны. Тогда:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \text{const} = \frac{A}{T} + B, \quad (9.19.a)$$

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (9.19.б)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta_r U^\circ}{RT} + \text{const} = \frac{A_1}{T} + B_1, \quad (9.20.a)$$

$$\ln \frac{K_c(T_2)}{K_c(T_1)} = \frac{\Delta_r U^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (9.20.б)$$

где A_i , B_i — некоторые параметры, определяемые при статистической обработке экспериментальных данных.

Из полученных уравнений видно, что если тепловой эффект реакции не зависит от температуры, то график $\ln K = f(1/T)$ представляет собой прямую

линию (рис. 9.2), тангенс угла наклона которой равен A (или A_1), а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, B (или B_1). Следовательно,

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ(\bar{T}) &= -RA, & \Delta_r U^\circ(\bar{T}) &= -RA_1, \\ \Delta_r S^\circ(\bar{T}) &= RB, & \Delta_r S^\circ(\bar{T}) &= RB_1,\end{aligned}$$

где \bar{T} — температура, соответствующая середине исследованного температурного интервала. Этот метод вычисления термодинамических функций называют методом *расчета по второму закону термодинамики*.

Если в рассматриваемом температурном интервале нельзя пренебречь зависимостью стандартной энтальпии (или $\Delta_r U^\circ$) реакции от температуры, то для установления вида зависимости $K_p(T)$ можно воспользоваться уравнением Кирхгофа. Так, если аппроксимировать изменение теплоемкости в ходе реакции линейной зависимостью

$$\Delta_r C_p = a + bT,$$

то можно показать, что

$$\ln K_p = -\frac{A}{RT} + \frac{B}{R} \ln T + CT + \text{const.} \quad (9.21)$$

В этом случае для нахождения значения константы равновесия при какой-либо температуре T нужно знать вид зависимости $\Delta_r C_p(T)$ и величину K_p при другой температуре.

В отличие от газов, стандартный химический потенциал твердого или жидкого вещества является функцией и температуры, и давления, поэтому соответствующие константы равновесия зависят от обеих переменных. Зависимость K_x (K_a) **от давления** может быть определена следующим образом:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial(\Delta_r G^\circ)}{\partial p}\right)_T &= \Delta_r V = -RT \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T, \\ \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T &= -\frac{\Delta_r V}{RT}.\end{aligned} \quad (9.22)$$

В случае реакции, сопровождающейся увеличением объема реакционной смеси, возрастание давления приводит к уменьшению численного значения константы равновесия. Наоборот, уменьшение давления приведет к ее возрастанию. Если

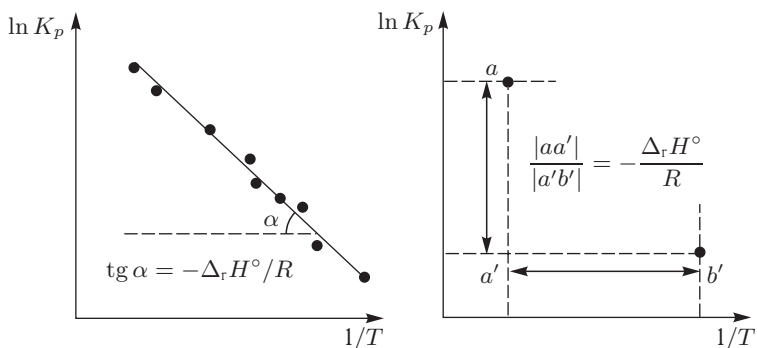


Рис. 9.2. Определение стандартной энтальпии реакции по зависимости логарифма константы равновесия от температуры

учесть, что изменение объема конденсированных фаз в ходе реакции мало, при небольших давлениях константа равновесия слабо зависит от давления и

$$\ln K_x(p) = \ln K_x(p^\circ) - \frac{\Delta_r V}{RT}(p - p^\circ), \quad (9.23.a)$$

$$\ln K_x(p) \cong \ln K_x(p^\circ). \quad (9.23.б)$$

Особенности выбора стандартного состояния конденсированной фазы также отражаются на численных значениях констант равновесия, последние могут различаться для одной и той же реакции, протекающей в **разных растворителях**. Для учета влияния растворителя необходимо знать зависимость μ_i° от природы растворителя. Ранее было показано, что стандартные химические потенциалы растворенного вещества в разных системах сравнения связаны между собой через предельные значения коэффициентов активности (см. уравнение (6.36.а)). Так как для многих систем значения $\gamma_i^\infty(T)$ известны, можно оценить, как изменение системы отсчета отразится на значениях константы равновесия.

Многие химические реакции протекают в присутствии катализаторов — веществ, которые увеличивают скорость реакции, но в результате процесса остаются химически неизменными. Так как введение катализатора не приводит к изменению исходных реагентов и продуктов, а влияет только на скорость протекания процесса, то разница в стандартных энергиях Гиббса начального и конечного состояний системы остается постоянной. Следовательно, значение **константы равновесия не зависит от присутствия катализатора**.

Расчеты равновесного состава

При расчетах равновесного состава принимают, что химические реакции протекают при $T = \text{const}$, поэтому для определения выхода продуктов необходимо знать энергии Гиббса участников реакции при заданной температуре. Если эти величины известны, задача расчета равновесий сводится к решению уравнения или системы уравнений различной сложности. Современные вычислительные программы позволяют находить минимум энергии Гиббса системы при большом количестве переменных. Это дает возможность формулировать задачу расчета химических равновесий в самом общем виде, вплоть до того, что не обязательно указывать, какие конкретно химические реакции протекают в системе, достаточно задать элементный состав системы и перечислить все возможные составляющие вещества, образующиеся из этих элементов. Так как такая возможность появилась не очень давно, подобные методы расчета пока реализованы только в специализированных пакетах программ. В остальных случаях при расчете равновесного состава используют различные способы уменьшения размерности задачи (количества переменных); например, за счет введения константы равновесия. Принципиальное отличие этих двух способов расчета химических равновесий заключается в том, что в первом случае определяются возможные составляющие системы и их равновесные количества, во втором рассчитываются количества заранее известных веществ при фиксированных условиях проведения процесса. Приведенный ниже пример наглядно иллюстрирует эту разницу.

Пример: необходимо оценить изменение равновесного состава смеси, образующейся при смешении 2 молей метана и 1 моля азота при температуре от 1400 до 2000 К и $p = 1$ бар, если (а) учитывать максимально широкий набор

составляющих этой системы, (б) принять, что в системе протекает только одна реакция $2\text{CH}_4 + \text{N}_2 = 2\text{HCN} + 3\text{H}_2$. В случае (б) расчеты можно провести с помощью калькулятора, не прибегая к программному обеспечению, но для удобства сравнения результатов расчета ниже приведены графики, полученные с помощью программного комплекса ИВТАНТЕРМО (программа Equicalc), разработанного в ОИВТ РАН.

Эти графики наглядно показывают, насколько можно ошибиться в расчетах при некорректной постановке задачи. Если оценивать равновесный состав в предположении протекания одной реакции (рис. 9.3.б), то по результатам таких расчетов можно предложить способ количественного получения синиль-

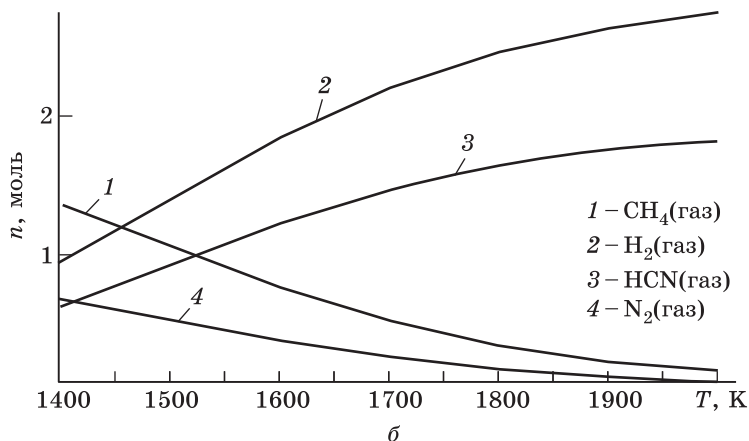
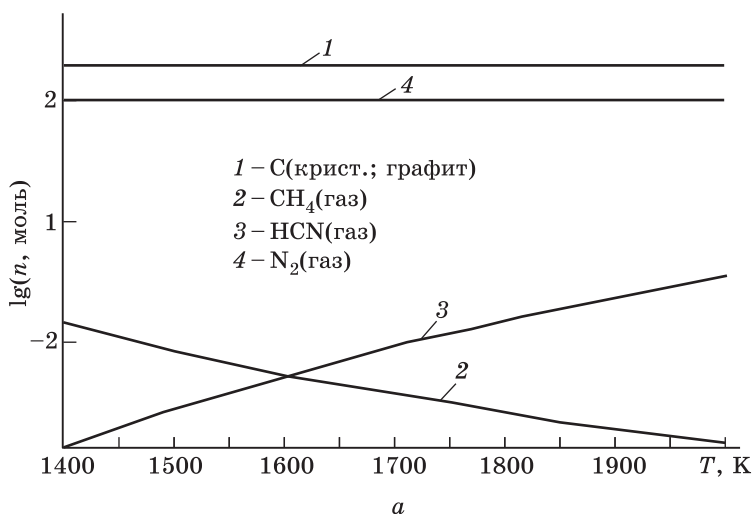


Рис. 9.3. Результаты расчета равновесного состава смеси, образующейся при смешении 2 молей метана и 1 моля азота в интервале температур 1400–2000 К и давлении 1 бар: при полном наборе возможных составляющих (а), в предположении протекания только одной реакции с образованием синильной кислоты и водорода (б).

ной кислоты из метана и азота; однако при учете конкурирующих реакций (рис. 9.3.а) становится очевидной бесперспективность такого способа синтеза HCN. Возможно, пример немного надуманный, но он наглядно показывает, что при решении реальных задач использовать константу равновесия можно только в тех случаях, когда гарантировано протекание именно этой реакции; на практике такая ситуация встречается нечасто. С точки зрения практики существенно больший интерес представляет ответ на вопрос «что и в каких количествах будет присутствовать в равновесной смеси при заданных условиях», а не «сколько образуется известных продуктов при смешении определенных количеств реагентов».

Далее рассмотрены несколько вариантов решения задачи расчета состава гомогенных и гетерогенных систем с помощью константы равновесия при условии, что в системе протекает только одна реакция.

Химические равновесия в газах: реакции без изменения числа молекул

Рассмотрим реакцию между идеальными газами, в которой сумма стехиометрических коэффициентов в правой и левой частях уравнения одинакова. Для реакций такого типа $K_p = K_x = K_c$. Состояние системы в начальный момент времени и по достижении равновесия можно схематично представить следующим образом:

	A	+	B	=	C	+	D;	сумма
$t = 0$	a		b		0		0	$a + b$
$t_{\text{равн}}$	$a - \xi$		$b - \xi$		ξ		ξ	$a + b$
x_i	$\frac{a - \xi}{a + b}$		$\frac{b - \xi}{a + b}$		$\frac{\xi}{a + b}$		$\frac{\xi}{a + b}$	1
\tilde{p}_i	$\frac{a - \xi}{a + b} \tilde{p}$		$\frac{b - \xi}{a + b} \tilde{p}$		$\frac{\xi}{a + b} \tilde{p}$		$\frac{\xi}{a + b} \tilde{p}$	\tilde{p}

где \tilde{p} — приведенное суммарное давление (бар), ξ — количество прореагировавших веществ А, В и образовавшихся С, D, p_i , x_i — парциальное давление и мольная доля i -го составляющего в смеси. Отношение количества прореагировавшего вещества к его начальному количеству называют *степенью превращения* α .

Константу равновесия этой реакции записывают в виде

$$K_p = \frac{\tilde{p}_C \tilde{p}_D}{\tilde{p}_A \tilde{p}_B} = \frac{\xi^2}{(a - \xi)(b - \xi)}.$$

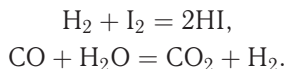
Решая полученное квадратное уравнение, находят физически корректное значение ξ , а значит, и равновесный состав смеси. Очевидно, что в рассматриваемом случае выход продукта не зависит от давления.

Если реагенты и продукты по свойствам отличны от идеальных, то

$$K_f = \left[\frac{\tilde{f}_C^c \tilde{f}_D^d}{\tilde{f}_A^a \tilde{f}_B^b} \right]_{\text{равн}} = \left[\frac{\tilde{p}_C^c \tilde{p}_D^d}{\tilde{p}_A^a \tilde{p}_B^b} \right]_{\text{равн}} \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} = K_p \cdot K_\gamma = K_p \cdot K_\gamma \cdot \tilde{p}^{c+d-a-b}. \quad (9.24)$$

При низких давлениях во многих случаях $K_\gamma \approx 1$, при высоких необходимо учитывать зависимость $\gamma(p)$.

В качестве примеров газофазных реакций без изменения числа молекул можно привести следующие процессы:



Химические равновесия в газах: реакции с изменением числа молекул

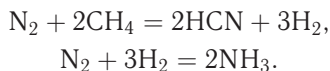
Рассмотрим реакцию между идеальными газами, для которой сумма стехиометрических коэффициентов в правой и левой частях уравнения различна. Если в начальный момент времени в системе присутствовали только реагенты, то схематично состояние реагирующей системы можно представить в следующем виде:

	A	+	B	=	C;	сумма
$t = 0$	a		b		0	$a + b$
$t_{\text{равн}}$	$a - \xi$		$b - \xi$		ξ	$a + b - \xi$
	$a - \xi$		$b - \xi$		ξ	
x_i	$\frac{a - \xi}{a + b - \xi}$		$\frac{b - \xi}{a + b - \xi}$		$\frac{\xi}{a + b - \xi}$	1
\tilde{p}_i	$\frac{a - \xi}{a + b - \xi} \tilde{p}$		$\frac{b - \xi}{a + b - \xi} \tilde{p}$		$\frac{\xi}{a + b - \xi} \tilde{p}$	\tilde{p}

Константа равновесия этой реакции

$$K_p = \frac{\tilde{p}_C}{\tilde{p}_A \tilde{p}_B} = \frac{\xi(a + b - \xi)}{(a - \xi)(b - \xi)} \frac{1}{\tilde{p}}.$$

Решая полученное уравнение, находят значение ξ и равновесный состав смеси. При заданной температуре константа равновесия есть величина постоянная, поэтому в рассматриваемом случае выход продукта зависит от общего давления. Для рассмотренной реакции с ростом p увеличивается значение ξ . Полученный результат согласуется с *принципом Ле Шателье–Брауна*: возрастание давления должно приводить к смещению равновесия в сторону веществ, занимающих меньший объем. Примерами газофазных реакций с изменением числа молекул являются следующие процессы:



Первая реакция сопровождается увеличением, а вторая — уменьшением количества молей газообразных веществ, т. е. уменьшением объема. Поэтому при увеличении давления в первом случае выход продуктов реакции должен уменьшаться, а во втором — возрастать.

Введение в систему инертного газа при $p = \text{const}$ эквивалентно уменьшению общего давления. В случае реакций, протекающих с уменьшением числа газообразных веществ, это приведет к смещению равновесия в сторону исходных веществ. Если же реакция сопровождается увеличением количества молей газообразных веществ, то добавка инертного газа приведет к сдвигу химического равновесия в сторону продуктов реакции.

Химические равновесия в конденсированной фазе

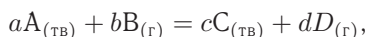
При расчетах равновесного состава в конденсированных растворах используют константу равновесия, выраженную через активности:

$$K_a = \left[\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right]_{\text{равн}} = \left[\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \right]_{\text{равн}} \cdot \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} = K_x \cdot K_\gamma. \quad (9.25)$$

Так как активность каждого компонента раствора является сложной функцией температуры и состава (при этом сведения о коэффициентах активностей доступны не всегда), для расчета равновесий обычно используют различные приближения. Если раствор можно считать идеальным или близким к нему по свойствам, то активности заменяют мольными долями x_i или молярными концентрациями c_i . Часто в справочниках приводят не истинные термодинамические константы, а эффективные концентрационные константы равновесия, рассчитанные при каких-либо фиксированных дополнительных условиях. Например, константы комплексообразования биологически важных полиэлектролитов рассчитывают при постоянной ионной силе раствора (см. § 11 «Термодинамика растворов электролитов»), которая определяется концентрацией фонового электролита — хлорида натрия. Такой подход позволяет не учитывать коэффициенты активности отдельных форм в растворе, считая произведение $K_a \cdot (K_\gamma)^{-1}$ в выражении (9.25) постоянной величиной.

Гетерогенные химические равновесия

Химические реакции, в которых вещества находятся в разных фазах, называют *гетерогенными реакциями*. В тех случаях, когда конденсированная фаза является раствором, константа равновесия выражается через активности (реальный раствор) или через мольные доли (идеальный раствор). Газообразные реагенты представлены в константе равновесия парциальными давлениями (идеальные газы) или летучестями (реальные системы). Рассмотрим реакцию



где подстрочными индексами указаны агрегатные состояния участников реакции: (тв) — конденсированная фаза и (г) — идеальный газ. Согласно частному условию химического равновесия,

$$c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = (c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ) + RT \ln \left[\frac{a_C^c \tilde{p}_D^d}{a_A^a \tilde{p}_B^b} \right]_{\text{равн}} = 0,$$

откуда следует, что

$$c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ = \Delta_r G^\circ = -RT \ln \left[\frac{a_C^c \tilde{p}_D^d}{a_A^a \tilde{p}_B^b} \right]_{\text{равн}} = -RT \ln K.$$

Если вещества А и С, находящиеся в конденсированной фазе, не образуют растворов, их активности равны 1, и стандартная энергия Гиббса реакции записывается в виде

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \frac{p_D^d}{p_B^b}.$$

В константу равновесия такой гетерогенной реакции входят только парциальные давления газообразных участников реакции. Однако следует иметь

в виду, что величина этой константы определяется свойствами всех веществ, участвующих в реакции

$$c\mu_{\text{C}}^{\circ} + d\mu_{\text{D}}^{\circ} - a\mu_{\text{A}}^{\circ} - b\mu_{\text{B}}^{\circ} = -RT \ln K.$$

Так, константы равновесия термической диссоциации карбонатов магния и кальция ($M = \text{Mg}, \text{Ca}$)



записываются одинаково: $K = \tilde{p}_{\text{CO}_2}$, но величины их при одинаковой температуре различны, так как различны стандартные химические потенциалы (мольные энергии Гиббса) веществ MgCO_3 , CaCO_3 и MgO , CaO .

Вне зависимости от того, протекает реакция в гомогенной или гетерогенной системе, в отсутствие кинетических ограничений максимальный выход продукта реакции достигается тогда, когда исходные вещества смешаны в эквивалентных количествах.

Расчет константы равновесия по справочным данным

Константу равновесия любой интересующей реакции при заданных условиях можно рассчитать, если известно соответствующее значение стандартной энергии Гиббса реакции (см. соотношение (9.10)). Информация, необходимая для определения последней, приводится в различных термодинамических справочниках.

Существует несколько форматов представления данных о термодинамических свойствах фаз. В специализированных изданиях табулируют значения термодинамических функций всех фаз (твердой, жидкой и газообразной) вещества с шагом в 100 К. В большинстве обычных химических справочников даны значения стандартных энтальпий образования, абсолютных энтропий и теплоемкостей только при 298 К, иногда приводят и параметры температурных зависимостей теплоемкостей для некоторых температурных интервалов. В зависимости от доступности того или иного источника информации реализуют разные схемы расчета значений $\Delta_r G^{\circ}$ и $K_p(K_a)$ (см. рис. 9.4). Все формулы, необходимые для расчета, были выведены ранее (см. главу I).

Приводимые в справочных изданиях численные значения термодинамических функций рассчитывают на основании наиболее достоверных значений молекулярных и термохимических постоянных, оценок недостающих свойств и пересчета опубликованных в литературе данных для получения набора согласованных величин. Под согласованными значениями термодинамических функций понимают такие численные значения, которые в пределах погрешности экспериментального определения удовлетворяют основным термодинамическим уравнениям связи между свойствами и предельным законам поведения соответствующих функций. Представленные сегодня в мировой литературе справочные издания можно условно разделить на две группы: к первой принадлежат справочники, которые базируются на критическом анализе первичной литературы и самостоятельных расчетах рекомендуемых значений термодинамических свойств. Количество их невелико, к ним относятся, например:

- Термодинамические свойства индивидуальных веществ (ТСИВ). *Под ред. Глушко В. П.* В 4 томах. 1978–1982.

- JANAF Thermochemical Tables (Part I, Al–Co; Part II, Cr–Zr). *Chase M. W., Davies C. A., Downey J. R., Frurip D. J., McDonald R. A.,*

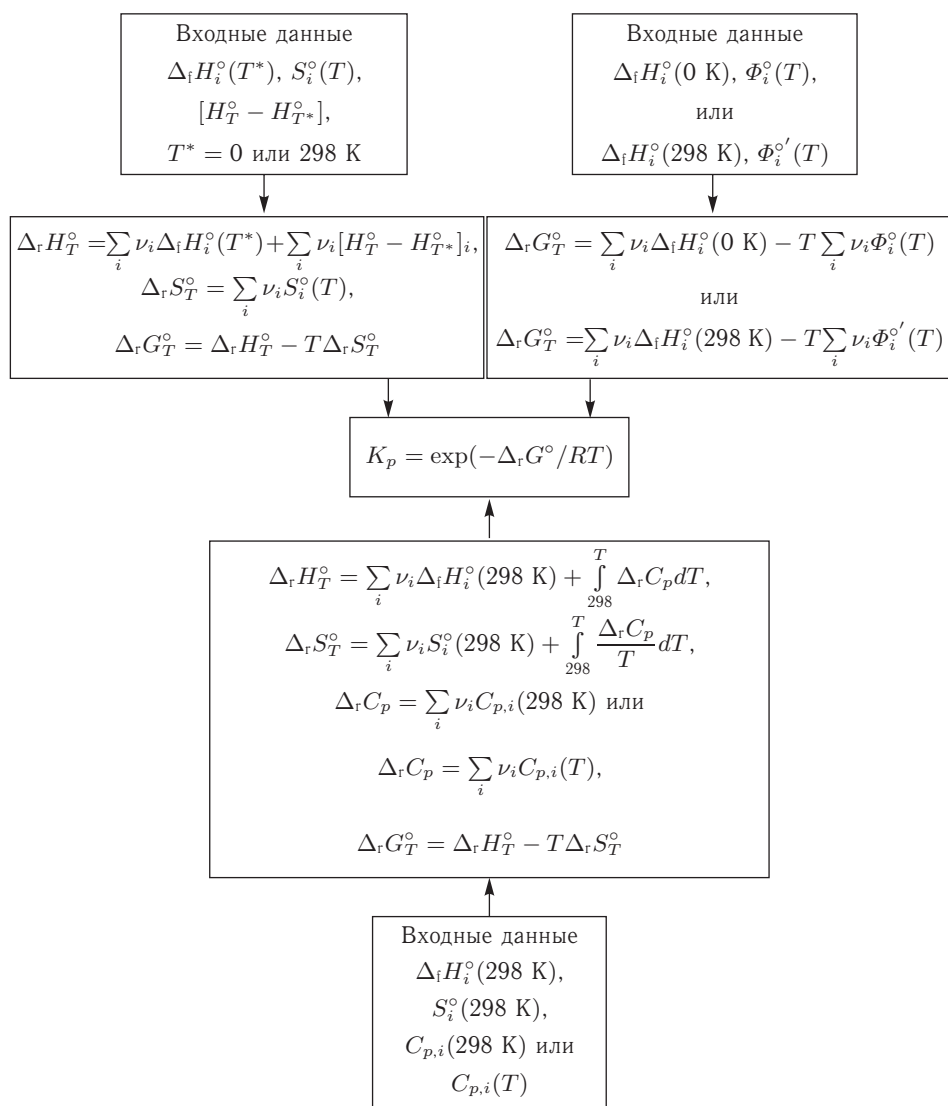


Рис. 9.4. Схема расчета константы равновесия по справочным данным

Syverud A. N. // Journal of Physical and Chemical Reference Data (Vol. 14, Suppl. 1, 1985). 1986; электронная версия JANAF-NIST доступна по ссылке <https://janaf.nist.gov/>.

- Thermochemical Data of Pure Substances. *Barin I.* Wiley-VCH, 2004.
- Thermochemical Properties of Inorganic Substances. *Barin I., Knacke O., Kubaschewski O.* Springer-Verlag, Berlin, 1977.
- Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures. *Robie R. A., Hemingway B. S.* Bulletin 2131, U. S. Geol. Surv. 1995.

• CRC Handbook of Chemistry and Physics, 99th Edition // Ed. John Rumble, CRC Press/Taylor and Francis, 2018.

Вторую группу образуют, так называемые, компилятивные справочные издания, которые по сути представляют собой библиографические подборки. В них представлены результаты экспериментальных либо расчетно-теоретических оценок свойств, но не проведена процедура их согласования. Широкое распространение в последние десятилетия получили электронные базы термодинамических данных. В некоторых из них приводятся только таблицы термодинамических функций, например базы данных NIST или SGTE, но общая тенденция их развития заключается в формировании дополнительного пакета программ, с помощью которых можно рассчитывать фазовые и химические равновесия в сложных системах. Более подробные сведения о базах термодинамических данных и программных комплексах для расчета равновесий можно посмотреть в Приложении VI. Интернет-ресурсы (см. часть 2) или, например, в «Практикуме по физической химии» (см. список литературы в конце ч. 1).

§ 10. Расчеты равновесий при наличии дополнительных видов работы

При наличии в системе дополнительных видов работы, кроме работы расширения и химических (фазовых) превращений, в фундаментальные уравнения Гиббса вводят дополнительные слагаемые. В результате этого уравнение (5.3.в) для функции Гиббса, например, преобразуется к виду

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i P_i dX_i, \quad (10.1)$$

где P_i и X_i — обобщенные силы и сопряженные с ними обобщенные координаты. Если какие-то из обобщенных координат пропорциональны количеству компонентов, то для описания равновесных состояний вместо химического потенциала используют понятие *полный потенциал*. В этом случае частные условия равновесия (4.22.в) записывают в виде равенства соответствующих полных потенциалов.

Так, при изменении электрического заряда системы на dq ее внутренняя энергия изменяется на φdq , где φ — электрический потенциал, а слагаемое φdq характеризует гипотетическую работу обратимого процесса переноса заряда e (без вещества) из бесконечности в данную фазу при постоянстве T и p . Но заряд нельзя перемещать без материального носителя, поэтому, используя условие сохранения заряда $q = F \sum_i z_i n_i$ (F — число Фарадея), уравнение (10.1) следует переписать в виде

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi F \sum_i z_i dn_i = \\ &= -SdT + Vdp + \sum_i (\mu_i + z_i F \varphi) dn_i. \end{aligned} \quad (10.2)$$

Частная производная энергии Гиббса по количеству i -го компонента при фиксированных T и p представляет собой электрохимический потенциал i -го ве-

щества ¹⁾

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \mu_i + z_i F \varphi = \bar{\mu}_i. \quad (10.3)$$

Этот потенциал можно также выразить как частную производную любого из остальных термодинамических потенциалов по n_i при фиксированных естественных переменных:

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}}.$$

Условия равновесия фаз α и β при наличии работы переноса заряда записывают в виде равенств

$$T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} \text{ — термическое равновесие,} \quad (10.4.a)$$

$$p^{(\alpha)} = p^{(\beta)} \text{ — механическое равновесие,} \quad (10.4.b)$$

$$\bar{\mu}_i^{(\alpha)} = \bar{\mu}_i^{(\beta)}, \quad i = 1, \dots, n \text{ — электрохимическое равновесие.} \quad (10.4.в)$$

На практике часто приходится сталкиваться с процессами, сопровождающимися изменением формы поверхности системы, при этом совершается работа, равная $\delta W = \sigma d\Omega$, где Ω — площадь поверхности, σ — коэффициент поверхностного натяжения, или просто *поверхностное натяжение* (удельная поверхностная энергия), размерность σ [Дж · м⁻², Н · м⁻¹]. Поверхностное натяжение равно максимальной полезной работе, затрачиваемой на образование единицы поверхности. Это положительная величина, уменьшающаяся с повышением температуры. Неотрицательное значение коэффициента поверхностного натяжения означает, что при протекании самопроизвольных процессов при фиксированной температуре площадь поверхности должна уменьшаться. Так, поверхность жидкости в отсутствие сил тяготения приобретает такую форму, при которой ее свободная поверхность имеет наименьшее возможное значение, т. е. шара.

В кристаллах силы взаимного притяжения частиц в различных направлениях неодинаковы; поверхностное натяжение разных граней кристалла различно. Вследствие этого наименьшее значение соответствующего термодинамического потенциала достигается при определенном соотношении между размерами граней кристалла, и кристаллы, в отличие от жидкостей, имеют определенную геометрическую форму. В соответствии с *принципом Гиббса-Кюри*, та форма кристалла, которая отвечает минимальному значению суммы

$$\min F_{T,V,n}^{(\Omega)} = \min \left(\sum_i \sigma_i \Omega_i \right)_{T,V,n}, \quad d^2 F > 0,$$

обладает наибольшей устойчивостью. Согласно *теореме Вульфа*, при данном объеме многогранника минимум свободной энергии достигается при таком взаимном расположении его граней, когда они удалены от одной и той же точки (ее называют центром кристалла) на расстояния, пропорциональные их удельным поверхностным энергиям $\sigma_1 : \sigma_2 : \sigma_3$.

¹⁾ В настоящее время в электрохимии принято обозначать электрохимический потенциал чертой сверху, $\bar{\mu}_i$. Следует обратить внимание, что это никак не связано с понятием парциального свойства!

Стремление к минимизации площади поверхности жидкости может привести к образованию изогнутых поверхностей. Следствием искривления поверхности жидкости являются изменение давления насыщенного пара над нею и капиллярный подъем (опускание) жидкости в узких трубках. Выражение, описывающее давление насыщенного пара как функцию кривизны поверхности (*уравнение Томсона (Кельвина)*):

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\sigma M}{\rho RT} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (10.5.a)$$

получается при комбинировании формул Пойнтинга (7.12) и Лапласа:

$$p' = p'' + \frac{2\sigma}{r},$$

где M — молярная масса жидкости, ρ — плотность жидкости, p' , p'' — давление насыщенного пара над двумя каплями жидкости с радиусами r_1 и r_2 . Если вместо одной из капель рассматривать плоскую поверхность, то уравнение (10.5.a) преобразуется к виду

$$\ln \frac{p_{\text{искривл}}}{p_{\text{плоск}}} = \pm \frac{2\sigma M}{\rho RT r}. \quad (10.5.b)$$

Согласно последнему равенству, давление насыщенного пара над плоской поверхностью всегда меньше, чем давление пара над выпуклой поверхностью, и больше, чем над вогнутой. Поэтому мелкие капли, обладая большим давлением пара, должны самопроизвольно перегоняться в более крупные.

Аналогично уравнению (10.5.a) записывается выражение для оценки растворимости твердого вещества в зависимости от дисперсности фазы:

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{2\sigma}{\rho RT} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right), \quad (10.6)$$

где c_1 , c_2 — растворимость мелких и крупных кристаллов соответственно, σ — поверхностное натяжение на границе раздела кристалл/раствор, ρ — плотность твердой фазы, r_1 , r_2 — радиусы мелких и крупных кристаллов соответственно. При возрастании степени дисперсности растворимость веществ увеличивается. Например, уменьшение на порядок размеров частиц сульфата кальция приводит к росту растворимости приблизительно на 19% по сравнению с обычной величиной. Общеизвестным является факт различия произведения растворимости свежееосажденного и состаренного осадков, для оксида алюминия при 291 К соответствующие значения составляют $6 \cdot 10^{-13}$ и $1,5 \cdot 10^{-15}$. В отличие от уравнения (10.5.a), уравнение (10.6) пригодно только для ориентировочных расчетов.

Адсорбционные равновесия

Поверхностные явления являются предметом изучения в курсе коллоидной химии. В настоящем учебном пособии мы более подробно остановимся только на рассмотрении адсорбционных равновесий. *Адсорбция* — самопроизвольное изменение концентрации вещества на границе раздела фаз по сравнению с объемом. В настоящее время этим термином обозначают также и процесс поглощения, и количество поглощенного вещества, отнесенного к единице площади поверхности (размерность — ммоль·м⁻²) или массы адсорбента (размерность —

ммоль·г⁻¹). *Адсорбент* — вещество, на поверхности которого происходит процесс адсорбции, *адсорбат* — сорбирующееся вещество.

Различают два типа адсорбции, между которыми трудно провести четкую границу. *Хемосорбция* — поглощение газов или растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями, сопровождающееся образованием химических соединений. *Физическая адсорбция* обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия; она, как правило, является обратимой. Косвенным критерием определения типа адсорбции является значение *теплоты адсорбции* Q , т. е. теплоты, выделяющейся в процессе адсорбции и отнесенной к одному молю адсорбата. Если $Q < 30\text{--}40$ кДж · моль⁻¹, говорят о *физической адсорбции*, при $Q > 40$ кДж · моль⁻¹ — о *хемосорбции*. Концентрирование вещества в поверхностном слое идет самопроизвольно, процесс сорбции характеризуется отрицательным значением $\Delta G_{\text{адс}}$, при этом изменение энтропии при физической адсорбции всегда отрицательно, а при хемосорбции, в принципе, может быть и положительным. Поэтому *энтальпия* физической адсорбции всегда отрицательна, а при хемосорбции в некоторых случаях бывает и положительной величиной. Для более четкого разграничения типов адсорбции необходимо сравнивать ряд других физико-химических характеристик этих процессов, например энергии активации и скорости сорбции и десорбции.

В настоящее время при описании адсорбции используют два основных подхода — *метод абсолютных концентраций* (или *полного содержания*) и *метод избытков Гиббса*. Выбор того или иного подхода при количественном описании адсорбции обусловлен природой изучаемой системы. При рассмотрении адсорбции на твердых адсорбентах обычно используют метод полного содержания, так как количество адсорбированного вещества можно определить экспериментально. Для жидкой поверхности раздела непосредственно измеряют межфазное поверхностное натяжение, и для расчета адсорбции используют метод избытков Гиббса.

Метод избытков Гиббса

Согласно Гиббсу, адсорбция (Γ) — избыточная величина, для ее вычисления вместо одной адсорбционной системы следует рассматривать две — реальную и виртуальную, от свойств которой отсчитываются свойства реальной системы. В этой виртуальной системе вместо физически неоднородной границы раздела фаз присутствует математическая поверхность, на которой происходит скачкообразное изменение свойств при переходе от одной фазы к другой. Фактически, предложение Гиббса заключается в замене реальной переходной области гипотетической мембраной бесконечно малой толщины (т. е. имеющей площадь Ω , но не имеющей объема), см. рис. 10.1.

Мембрана (Ω) содержит в себе все «поверхностные избытки» свойств реального граничного слоя. Для такой мембраны фундаментальное уравнение Гиббса записывается в виде:

$$dU^{(\Omega)} = TdS^{(\Omega)} + \sigma d\Omega + \sum_i \mu_i dn_i^{(\Omega)}, dV = 0. \quad (10.7)$$

Все независимые переменные в этом уравнении являются экстенсивными, поэтому $U^{(\Omega)}$ является однородной функцией 1-й степени этих переменных,

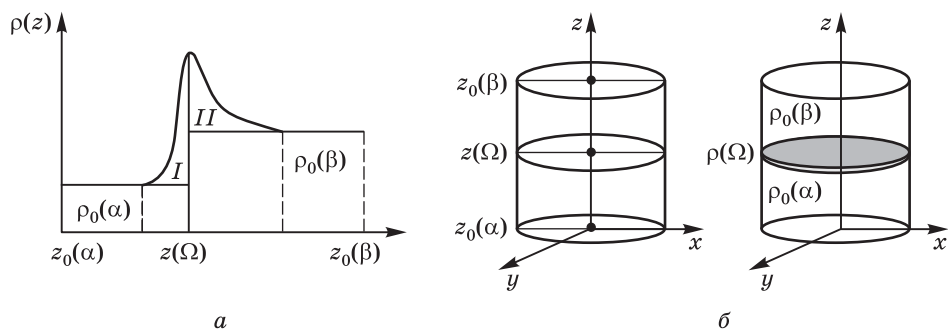


Рис. 10.1. (а) Распределение плотности вещества А в области границы фаз α и β , (б) геометрические модели системы сравнения (слева) и реальной (справа) экстракционной системы. Цифрами I и II на рисунке (а) отмечены площади, соответствующие избытку (сгущению) вещества в поверхностном слое

и для мембраны можно записать соответствующее уравнение Гиббса–Дюгема:

$$S^{(\Omega)}dT + \Omega d\sigma + \sum_i n_i^{(\Omega)} d\mu_i = 0. \quad (10.8)$$

Адсорбция компонента А по Гиббсу определяется как

$$\begin{aligned} \Gamma_A &= \frac{n_{A,\text{реал}} - n_{A,\text{сравн}}}{\Omega} = \frac{n_A^{(\Omega)}}{\Omega} = \int_{z_0(\alpha)}^{z_0(\beta)} \rho(z) dz - \left[\int_{z_0(\alpha)}^{z(\Omega)} \rho_0(\alpha) dz + \int_{z(\Omega)}^{z_0(\beta)} \rho_0(\beta) dz \right] = \\ &= \int_{z_0(\alpha)}^{z_0(\beta)} \rho(z) dz - [\rho_0(\alpha)(z(\Omega) - z_0(\alpha)) + \rho_0(\beta)(z_0(\beta) - z(\Omega))] \end{aligned} \quad (10.9)$$

и может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Из уравнения (10.9) видно, что величина избыточной адсорбции зависит от положения разделяющей математической поверхности в системе сравнения. Это значит, что величины поверхностных избытков $U^{(\Omega)}$, $S^{(\Omega)}$, $n^{(\Omega)}$ остаются неопределенными. Чтобы устранить эту неопределенность, находят относительные значения поверхностных избытков свойств¹⁾. Если, например, адсорбцию i -го вещества отсчитывать относительно 1-го вещества (А), т. е.

$$\Gamma_{i1} = \Gamma_i - \Gamma_1 \left(\frac{c_i^{(\alpha)} - c_i^{(\beta)}}{c_1^{(\alpha)} - c_1^{(\beta)}} \right), \quad (10.10.a)$$

то, учитывая определение молярной концентрации и условия материального баланса:

$$\begin{aligned} \Omega \Gamma_i &= n_i - c_i^{(\alpha)} V^{(\alpha)} - c_i^{(\beta)} V^{(\beta)}, \\ \Omega \Gamma_1 &= n_1 - c_1^{(\alpha)} V^{(\alpha)} - c_1^{(\beta)} V^{(\beta)}, \end{aligned}$$

¹⁾ Переход от абсолютных значений термодинамических функций к относительным является распространенным приемом (см., например, §5).

можно выразить Γ_{i1} через величины, измеримые в опыте:

$$\Gamma_{i1} = \frac{1}{\Omega} \left[n_i - V c_i^{(\alpha)} - (n_1 - V c_1^{(\alpha)}) \left(\frac{c_i^{(\alpha)} - c_i^{(\beta)}}{c_1^{(\alpha)} - c_1^{(\beta)}} \right) \right], \quad (10.10.6)$$

где n_i — количество i -го компонента в системе, $V^{(\alpha, \beta)}$ — объемы фаз (α) и (β) , $c_i^{(\alpha, \beta)}$ — молярная концентрация i -го компонента в фазах (α) и (β) . Очевидно, что при таком выборе системы отсчета относительная адсорбция не зависит от положения мембраны. Удобно расположить ее так, чтобы $n_1 = 0$, тогда $\Gamma_1 = 0$ и $\Gamma_{i1} = \Gamma_i$. Такому выбору соответствует равенство площадей I и II на рис. 10.1.

С учетом определения адсорбции как плотности поверхностного избытка i -го вещества, при $T = \text{const}$ уравнение (10.8) эквивалентно

$$d\sigma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (10.11)$$

Конкретизируя вид зависимости химического потенциала от состава, можно получить выражения, связывающие адсорбцию Γ с поверхностным натяжением и концентрациями (или парциальными давлениями паров) компонентов раствора. В случае двухкомпонентной системы при $\Gamma_1 = 0$ уравнение (10.11) преобразуется к виду

$$d\sigma = -\Gamma_2^{(1)} d\mu_2. \quad (10.12)$$

где индекс (1) у $\Gamma_2^{(1)}$ указывает, что введено условие $\Gamma_1 = 0$. Учитывая выражения для химического потенциала компонента раствора

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i, \quad d\mu_i = RT d \ln a_i, \quad (10.13.a)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i, \quad d\mu_i = RT d \ln p_i, \quad (10.13.б)$$

получаем выражения, связывающие адсорбцию с поверхностным натяжением:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_2} \right)_T \cong -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c_2} \right)_T, \quad (10.14.a)$$

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln p_2} \right)_T, \quad (10.14.б)$$

где a_2 , c_2 , p_2 — активность, концентрация и давление пара второго компонента. Измеряя зависимость поверхностного натяжения от концентрации или парциального давления второго компонента: $\sigma = f(c_2)$ или $\sigma = f(p_2)$, можно определить значение $\Gamma_2^{(1)}$ (см. т. 2, пример 10-4).

Метод полного содержания

В методе абсолютных концентраций (или полного содержания) поверхностный слой и объемная фаза рассматриваются как две равновесные фазы. Основной характеристикой процесса адсорбции является количество адсорбата, приходящееся на единицу поверхности (α) или на 1 г адсорбента (a) . Его можно выразить через объемную концентрацию поверхностного слоя (c_a) , объем (V_a) , удельную поверхность (ω) , толщину слоя (τ) и степень заполнения (θ) :

$$\alpha = a/\omega = \tau \cdot c_a = \theta \cdot \alpha_{a,m}, \quad (10.15)$$

$$a = V_a \cdot c_a = \omega \cdot \tau \cdot c_a = \theta \cdot a_m, \quad (10.16)$$

где индекс m указывает, что соответствующие величины характеризуют плотное заполнение поверхности мономолекулярным слоем адсорбата. По определению, адсорбция a всегда положительна.

Зависимость количества адсорбированного поверхностью вещества от давления или концентрации этого вещества в другой фазе выражают с помощью *изотермы* или *изобары адсорбции*. В первом случае речь идет о функциональной зависимости вида $a = f(p)_{T=\text{const}}$, $a = f(c)_{T=\text{const}}$, во втором — о функции $a = f(T)_{p=\text{const}}$. Кроме этого, используют также понятие *изостеры адсорбции*: $p = f(T)_{a=\text{const}}$.

Наиболее просто описывается монослойная локализованная адсорбция на однородной поверхности. Для вывода уравнения *изотермы адсорбции* (уравнения Ленгмюра, см. (10.17.а)) принимают следующие допущения:

- поверхность адсорбента однородна, все центры энергетически эквивалентны,
- в результате адсорбции образуется мономолекулярный слой,
- отсутствует взаимодействие между соседними адсорбированными частицами.

Процесс адсорбции можно представить как химическую реакцию:



Из условия равновесия в виде:

$$\mu_{A(\Omega)} = \mu_{A(г)} + \mu_{\langle \text{адс. центр} \rangle},$$

$$\mu_{A(\Omega)}^{\circ} + RT \ln \theta_A = [\mu_{A,г}^{\circ} + RT \ln p_A] + [\mu_{\text{адс. центр}}^{\circ} + RT \ln(1 - \theta_A)]$$

получается следующее выражение:

$$\mu_{A(\Omega)}^{\circ} - \mu_{A,г}^{\circ} - \mu_{\text{адс. центр}}^{\circ} = \Delta_{\text{адс}} G^{\circ} = RT \ln \frac{(1 - \theta_A)p_A}{\theta_A} = -RT \ln K_{L,A},$$

с помощью которого можно выразить степень заполнения поверхности (θ_A) и адсорбцию (a_A) через константу адсорбционного равновесия в первом слое ($K_{L,A}$):

$$\theta_A = \frac{K_{L,A} p_A}{1 + K_{L,A} p_A}, \quad a_A = a_m \frac{K_{L,A} p_A}{1 + K_{L,A} p_A} = \theta_A a_m. \quad (10.17.а)$$

Учитывая взаимосвязь между константами равновесия, выраженными через парциальные давления и концентрации, последнее выражение можно переписать в виде

$$a_A = a_m \frac{K_{L,A}^* c_A}{1 + K_{L,A}^* c_A}. \quad (10.17.б)$$

При $c \ll 1$ из уравнения 10.17.б следует линейная зависимость адсорбции от концентрации

$$a_A = a_m K_{L,A}^* c_A = K_{Г,А} c_A, \quad (10.17.в)$$

а при $c \gg 1$ достигается максимальное заполнение поверхности

$$a = a_m, \quad \theta = 1, \quad (10.17.г)$$

где a_m — предельная монослойная адсорбция, $K_{Г,А}$ — константа Генри для вещества А. При одновременной адсорбции нескольких газов степени заполнения рассчитывают по формулам:

$$\theta_A = \frac{K_{L,AP_A}}{1 + K_{L,AP_A} + K_{L,BP_B} + \dots}, \quad (10.18.a)$$

$$\theta_B = \frac{K_{L,BP_B}}{1 + K_{L,AP_A} + K_{L,BP_B} + \dots}. \quad (10.18.6)$$

Если поверхность неоднородна, используют эмпирические соотношения, например, уравнение Фрейндлиха:

$$a = x/m = kc^n, \theta = k_1 p^{1/k_2}, \quad (10.19)$$

где x — количество адсорбированного вещества, m — масса адсорбента, k , k_1 , k_2 , n — некоторые варьируемые параметры.

Одно из наиболее широко распространенных уравнений многослойной адсорбции — уравнение Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) (см. уравнение (10.20)). При его выводе использованы следующие допущения:

- на поверхности адсорбента имеются энергетически равноценные активные центры, на которых при фиксированном давлении и температуре могут адсорбироваться молекулы, образуя слои; при установлении равновесия доля θ_0 поверхности адсорбента свободна, доля θ_1 занята мономолекулярным слоем, доля θ_2 покрыта бимолекулярным слоем и т. д.
- взаимодействие соседних адсорбированных молекул в слоях отсутствует, равновесие между мономолекулярным слоем, а также верхними полимолекулярными слоями описывается уравнением Ленгмюра,
- образование первого слоя сопровождается выделением теплоты адсорбции, всех последующих — теплоты конденсации.

Процесс полимолекулярной адсорбции можно представить в виде последовательности квазихимических реакций

$$A_{(r)} + \langle \text{адс. центр на поверхности } \Omega \rangle = A_{(\Omega)}.$$

$$A_{(\Omega)} + A_{(r)} = A_{2(\Omega)}, A_{2(\Omega)} + A_{(r)} = A_{3(\Omega)}, \dots,$$

из условий равновесия которых получают выражение для адсорбции (a_A):

$$a_A = a_m \frac{K_{L,AP_A}}{\left(1 - \frac{p_A}{p_A^s}\right) \left(1 + (K_{L,AP_A^s} - 1) \frac{p_A}{p_A^s}\right)}, \quad (10.20.a)$$

$$a_A = a_m \frac{C \frac{p_A}{p_A^s}}{\left(1 - \frac{p_A}{p_A^s}\right) \left(1 + (C - 1) \frac{p_A}{p_A^s}\right)}, \quad (10.20.6)$$

где p_A^s — давление насыщенного пара адсорбата. Уравнение (10.20) выполняется, как правило, до $p/p^s = 0.3$. Постоянная C представляет собой отношение константы адсорбционного равновесия для первого слоя к константе конденсации, обратно пропорциональной p^s . Численное значение постоянной C определяется разностью между теплотой адсорбции в первом слое и теплотой

конденсации, оно может служить характеристикой применимости уравнения БЭТ к данной изотерме. Чем больше C , тем лучше изотерма БЭТ описывает экспериментальные данные. При малых значениях p/p^s и $C \gg 1$ уравнение БЭТ переходит в уравнение Ленгмюра. Если $C < 20$, использовать уравнение (10.20) для вычислений емкости монослоя и удельной поверхности адсорбата нецелесообразно. На рис. 10.2.б-г приведены разные типы изотерм адсорбции, при описании которых можно применять уравнение БЭТ. Кривые адсорбции имеют различный вид, что принято связывать с энергиями взаимодействия «адсорбат–адсорбат» и «адсорбат–адсорбент». В случае (б) больше энергия взаимодействия молекул адсорбата, в то время как в случае (в) предпочтительным оказывается взаимодействие адсорбат–адсорбент. Адсорбционные кривые такого вида характерны для адсорбции на непористом адсорбенте. На пористом твердом теле при приближении давления пара адсорбента к значению p^s наблюдается конечная адсорбция; характерный вид кривой $a(p/p^s)$ изображен на рис. 10.2.г.

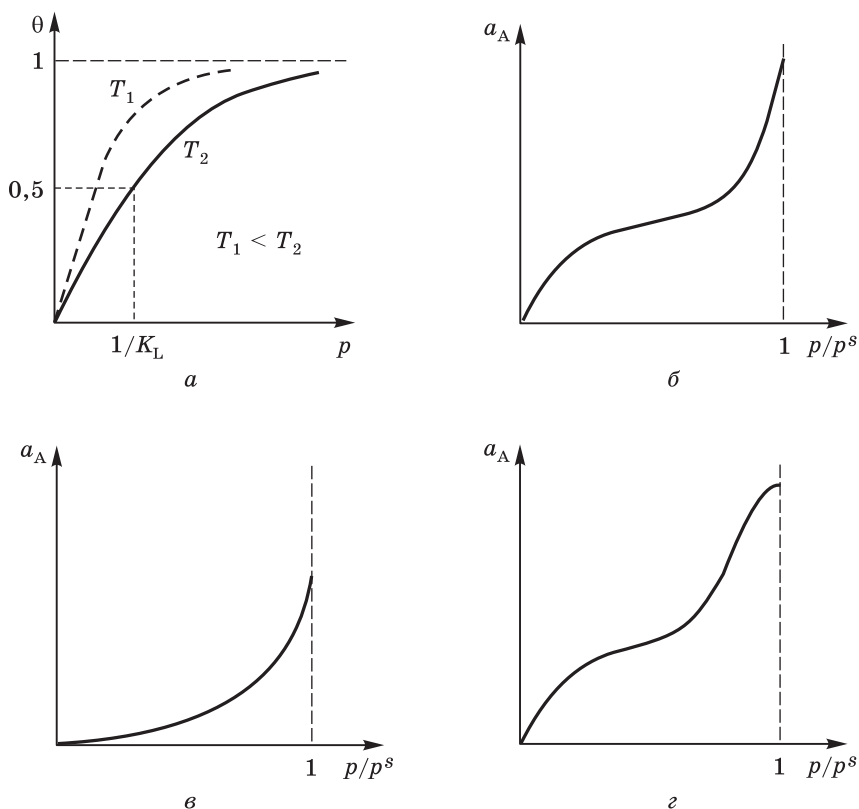


Рис. 10.2. Изотермы мономолекулярной (а) и полимолекулярной (б–г) адсорбции

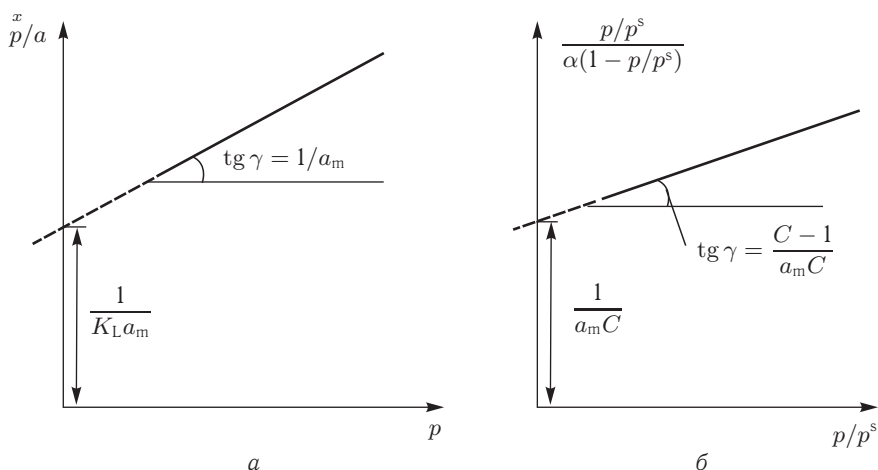


Рис. 10.3. Линеаризация уравнений Ленгмюра (а) и БЭТ (б)

Часто при аппроксимации экспериментальных данных используют схожее по виду с (10.20) уравнение Арановича:

$$a = a_m \frac{C \frac{p}{p^s}}{\left(1 - \frac{p}{p^s}\right)^{1/2} \left(1 + C \frac{p}{p^s}\right)}, \quad (10.21)$$

Для определения значений предельной монослойной адсорбции и константы адсорбционного равновесия проводят линеаризацию уравнений (10.17)–(10.21). Графически эта процедура представлена на рис. 10.3.

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{K_L a_m} + \frac{1}{a_m} p, \quad \frac{c}{a} = \frac{1}{K_L^* a_m} + \frac{1}{a_m} c, \quad (10.22.a)$$

$$\lg a = \lg k + n \lg c, \quad \lg \theta = \lg k_1 + \frac{1}{k_2} \lg p, \quad (10.22.б)$$

$$\frac{p}{a \left(1 - \frac{p}{p^s}\right)} = \frac{1}{a_m K_L} + \frac{K_L p^s - 1}{a_m K_L} \frac{p}{p^s}, \quad (10.22.в)$$

$$\frac{\frac{p}{p^s}}{a \left(1 - \frac{p}{p^s}\right)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} \frac{p}{p^s}, \quad (10.22.г)$$

$$\frac{\frac{p}{p^s}}{a \left(1 - \frac{p}{p^s}\right)^{1/2}} = \frac{1}{a_m C} + \frac{1}{a_m} \frac{p}{p^s}. \quad (10.22.д)$$

Адсорбция — обратимый процесс, его можно характеризовать константой адсорбционного равновесия $K_{\text{адс}}$ (для монослойной адсорбции на однородной поверхности $K_{\text{адс}}$ совпадает с K_L). В случае адсорбции газа на поверхности

адсорбента можно записать:

$$K_{\text{адс}} = \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{адс}}G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{адс}}H^\circ}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_{\text{адс}}S^\circ}{R}\right), \quad (10.23.a)$$

$$\ln K_{\text{адс}} = -\frac{\Delta_{\text{адс}}H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_{\text{адс}}S^\circ}{R}. \quad (10.23.b)$$

Дифференцируя уравнение (10.23.б) по температуре при постоянной степени заполнения θ и учитывая соотношение (10.17.а), получаем уравнение *изостеры адсорбции*:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\theta = -\frac{\Delta_{\text{адс}}H^\circ}{RT^2}. \quad (10.24.a)$$

Если проинтегрировать последнее выражение при постоянной степени заполнения, то придем к уравнению, с помощью которого можно рассчитать *изостерическую энтальпию адсорбции* по результатам измерений p и T при $\theta = \text{const}$:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{адс}}H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right). \quad (10.24.b)$$

Из графика зависимости изостерической теплоты адсорбции $Q_{\text{изост}}$ от a ($Q_{\text{изост}} = -\Delta_{\text{адс}}H$) можно сделать некоторые заключения о типе поверхности и характере взаимодействия адсорбат-адсорбат. В отсутствие такого взаимодействия в случае идеальной однородной поверхности $Q_{\text{изост}}$ не зависит от a , а на неоднородной поверхности происходит падение $Q_{\text{изост}}$ с ростом a . При этом взаимодействие адсорбат-адсорбат приводит к росту теплоты с увеличением адсорбции. На рис. 10.4 изображена зависимость изостерической теплоты адсорбции метана на графитированной саже от адсорбции.

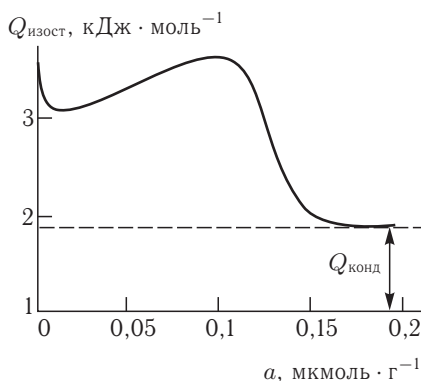


Рис. 10.4. Теплота адсорбции метана на графитированной саже;
 $Q_{\text{конд}}$ — теплота конденсации

По рассчитанному значению a_m (c_m , V_m) можно найти площадь поверхности адсорбента, если известна площадь, занятая одной молекулой адсорбированного вещества на поверхности сорбента:

$$\Omega = s \cdot N = s \cdot N_A \cdot V_{\text{моно}} / V_0 \quad (10.25)$$

где Ω — площадь поверхности адсорбента, s — площадь поперечного сечения молекулы, N — число молекул, $V_{\text{моно}}$ — объем, занимаемый монослоем, V_0 — объем, занимаемый одним молем газа при заданных условиях. Чтобы полу-

чить параметры монослоя из экспериментально измеренной изотермы, обычно используют теорию БЭТ. Линеаризованную форму уравнения БЭТ можно записать в виде

$$\frac{1}{\left(m \left(\frac{p^s}{p} - 1\right)\right)} = \frac{1}{m_{\text{моно}} C} + \frac{C - 1}{m_{\text{моно}} C} \frac{p}{p^s}, \quad (10.26)$$

где m — масса газа, адсорбированного при p/p^s , $m_{\text{моно}}$ — масса адсорбата, покрывающего поверхность монослоем (остальные обозначения эквиваленты обозначениям в формулах 10.22); последнюю можно определить из наклона прямой (10.22) и отрезка, отсекаемого на оси ординат. В этом случае общую площадь поверхности адсорбента можно рассчитать с помощью соотношения, аналогичного (10.25):

$$\Omega = s \cdot N_A \cdot m_{\text{моно}}/m.$$

Для плотно упакованного монослоя азота при 77 К площадь поперечного сечения молекулы равна $16.2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$.

В практике химиков адсорбционные процессы широко используются не только для определения удельной площади поверхности адсорбентов, но и получения такой важной характеристики, как пористость. Основными характеристиками пористости материала являются объем пор и распределение их по размерам. По размеру пор материалы подразделяют на микро- (<2 нм), мезо- (2–50 нм) и макропористые (>50 нм). Эта классификация, рекомендованная ИЮПАК, является, конечно, условной. В основу ее положено представление, что каждому типу пор присущи отличающиеся адсорбционные свойства и, как следствие, на материалах с разными типами пор регистрируются изотермы адсорбции разного вида. Так, в микропорах величина адсорбции при фиксированном значении p/p^s больше, чем при том же давлении в более широких порах; в мезопорах происходит капиллярная конденсация, а при наличии макропор изотерма адсорбции круто поднимается вверх вблизи $p/p^s = 1$.

Общий объем пор определяют по количеству газа (как правило, азота), адсорбированного при давлении, близком к давлению насыщенного пара p^s :

$$V_{\text{жидк}} = \frac{p_0 V_{\text{адс}} V_m}{RT_0}, \quad (10.27)$$

где $V_{\text{адс}}$ — объем адсорбированного газа, $V_{\text{жидк}}$ — объем содержащегося в порах жидкого адсорбента, p_0 , T_0 — давление и температура окружающей среды, V_m — мольный объем жидкого адсорбата (для N_2 он равен $34.7 \text{ см}^3/\text{моль}$). При известном значении общего объема пор можно рассчитать их средний радиус, предполагая, например, что поры имеют цилиндрическую форму. В этом случае:

$$r_{\text{пор}} = \frac{2V_{\text{жидк}}}{\Omega}, \quad (10.28)$$

где значение $V_{\text{жидк}}$ рассчитывают по формуле (10.27); величина, стоящая в знаменателе, представляет собой площадь поверхности, оцененную по методу БЭТ.

Электрoхимические равновесия

Фундаментальное уравнение Гиббса при наличии работы переноса заряда записывается в виде (10.2), а условия равновесия — в виде (10.4). Последние соотношения положены в основу широко распространенного метода опреде-

ления термодинамических свойств — метода электродвижущих сил (ЭДС). Его можно рассматривать как вариант метода гетерогенных равновесий, при котором границей раздела фаз служит мембрана, проницаемая только для заряженных частиц. Напрямую использовать равенства (10.4.в) для расчета значения относительного химического потенциала нельзя, так как ни величина $\Delta\mu_i$, ни разность электрических потенциалов фаз ($\varphi'' - \varphi'$) не могут быть в общем случае измерены по-отдельности. Однако если собрать электрохимический элемент, в котором фазы, граничащие с мембраной, будут также контактировать с одинаковыми металлическими проводниками, то химическая часть работы переноса электронов между металлами будет равна нулю. Это позволяет выразить относительный химический потенциал через разность электростатических потенциалов металлов токоподводов.

В качестве примера рассмотрим электрохимический элемент (I) (M — металл)



где символами «'» и «''» обозначены сосуществующие фазы, одинарной чертой обозначена граница раздела фаз, а двойной — ионный проводник (более подробно см. § 13 «Электрохимические цепи»).

Границы между фазами и токоподводами проницаемы только для электронов. Для них условия равновесия, записанные по подвижному компоненту, выглядят следующим образом (цифрами 1 и 2 обозначены левый и правый токоподводы соответственно):

$$\bar{\mu}_e^M = \bar{\mu}'_e \Leftrightarrow F(\varphi_1^M - \varphi') = \mu'_e - \mu_e^M, \quad (10.29.a)$$

$$\bar{\mu}_e'' = \bar{\mu}_e^M \Leftrightarrow F(\varphi'' - \varphi_2^M) = \mu_e^M - \mu_e''. \quad (10.29.b)$$

Электроны образуются в фазах ' и '' вместе с ионами по реакции

$$A_i = A_i^{z+} + z_i e, \quad \mu_i = \mu_i^{z+} + z_i \mu_e.$$

Условие равновесия по подвижному компоненту (иону A_i^{z+}) на этой границе записывают в виде равенства

$$\begin{aligned} \bar{\mu}'_{A_i^{z+}} &= \bar{\mu}''_{A_i^{z+}}, \\ z_i F(\varphi' - \varphi'') &= \mu''_{A_i^{z+}} - \mu'_{A_i^{z+}} = (\mu''_{A_i} - \mu'_{A_i}) - z_i (\mu_e'' - \mu_e'), \end{aligned} \quad (10.29.в)$$

Совместное решение уравнений (10.29.а–в) приводит к следующему выражению:

$$z_i F(\varphi_2^M - \varphi_1^M) = (\mu''_{A_i} - \mu'_{A_i}) + z_i (\mu_e^M - \mu_e^M). \quad (10.30.a)$$

Так как «химическая» часть работы переноса электрона между двумя химически идентичными фазами равна нулю, второе слагаемое в правой части выражения пропадает:

$$\mu''_{A_i} - \mu'_{A_i} = z_i F(\varphi_2^M - \varphi_1^M). \quad (10.30.б)$$

Разность потенциалов $\varphi_2^M - \varphi_1^M$ между точками в одной и той же фазе (в данном случае между металлическими токоподводами) — величина измеримая, ее обозначают E и называют электродвижущей силой электрохимического элемента. Как следует из формулы (10.30.б), ЭДС прямо пропорциональна разности химических потенциалов i -го компонента в фазах «'» и «''». Наличие

такой пропорциональности положено в основу метода определения парциальной энергии Гиббса подвижного компонента по результатам измерений ЭДС. Часто электрохимические цепи конструируют так, чтобы наряду с переносом подвижного компонента в электродах и на границах протекали дополнительные процессы. Если при этом их можно однозначно идентифицировать и скомбинировать с другими реакциями так, чтобы получить интересующую реакцию, то метод ЭДС позволяет определить и интегральные термодинамические функции.

При постановке такого рода электрохимического эксперимента следует помнить о том, что все записанные выше соотношения справедливы только при наличии равновесия, поэтому при проведении изменений не должно нарушаться равновесное состояние системы. Так как мембран, обладающих строго униполярной проводимостью, не существует, любой электрохимический элемент в действительности имеет некоторый ток саморазряда, что приводит к занижению измеренной разности потенциалов по сравнению с равновесным значением ЭДС. Более подробно требования к постановке электрохимического эксперимента для определения термодинамических свойств изложены в § 13 «Электрохимические цепи».

Равновесия сверхпроводников во внешнем статическом магнитном поле ¹⁾

Рассмотрим изотропный образец объема V , поляризующийся в однородном магнитном поле, напряженность которого возрастает от 0 до H . Общая работа намагничивания складывается из работы поляризации вакуума W_1 :

$$W_1 = VHdH/4\pi \quad (10.31.a)$$

и собственно работы поляризации вещества W_2 :

$$W_2 = VHdM. \quad (10.31.b)$$

где M — удельная намагниченность (магнитный момент единичного объема) вещества. Работа положительна, так как при росте намагниченности внутренняя энергия системы возрастает. Работа W_1 приходится на создание поля в объеме V вне зависимости от того, занят он веществом или нет; ее обычно включают в слагаемое U_0 . С учетом этого фундаментальное уравнение Гиббса для функции U в рассматриваемом случае можно записать в виде

$$dU = TdS - pdV + VHdM + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (10.32.a)$$

Далее будет показано, как это выражение используют для объяснения некоторых особенностей поведения высокотемпературных сверхпроводников в магнитном поле.

Сверхпроводникам присущи особые электрические и магнитные свойства, а именно — полное отсутствие в них электрического сопротивления и совершенный диамагнетизм при температурах ниже некоторого критического значения. Электрическое сопротивление не относится к числу равновесных свойств и не имеет прямого отношения к термодинамике. Магнитный момент — термодинамическое свойство, поэтому оно должно входить в термодинамические соот-

¹⁾ Более подробно этот материал изложен в статье *Воронина Г. Ф.* Термодинамика сверхпроводников в магнитных полях. *Журн. физ. хим.* 1991. Т. 65. № 8. С. 2017–2035.

ношения совместно со своей сопряженной термодинамической переменной — напряженностью магнитного поля.

Намагниченность веществ в сверхпроводящем состоянии находят обычно из условия, что внутреннее поле не проникает внутрь образца. Это явление можно объяснить существованием сверхпроводящих токов на поверхности образца. Токи создают магнитное поле, направленное против внешнего поля, тем самым экранируя объем вещества; такое поведение принципиально отличает поведение сверхпроводника от обычного диамагнетика, который поляризуется незначительно, поэтому поле в его объеме мало отличается от поля в вакууме. Магнитная индукция в объеме сверхпроводника равняется нулю, а удельная намагниченность отрицательна:

$$M = -H/4\pi.$$

С учетом этого уравнение (10.29.а) можно переписать в виде

$$dU = TdS - pdV - 4\pi VMdM + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (10.32.б)$$

При адиабатическом намагничивании с постоянными S , V и n_i последнее уравнение преобразуется к виду

$$dU = -4\pi VMdM \quad (10.32.в)$$

или в интегральной форме

$$U(M) - U(M=0) = -4\pi \int_0^M VMdM. \quad (10.32.г)$$

Ввиду малости эффекта *магнитострикции* зависимостью объема вещества от намагниченности можно пренебречь, а последнее уравнение записать в виде

$$U(M) - U(M=0) = -2\pi VM^2 = -\frac{VH^2}{8\pi}. \quad (10.32.д)$$

Магнитное поле оказывает на сверхпроводник дополнительное давление. Это давление можно рассчитать, если взять частную производную внутренней энергии по объему при фиксированных S, M и \mathbf{n} . Так как постоянство M означает постоянство H , получаем:

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, H, \mathbf{n}} = \frac{H^2}{8\pi}, \quad p(H) - p(H=0) = \frac{H^2}{8\pi}. \quad (10.33)$$

Дополнительное усилие сжатия сверхпроводящей фазы полем, например, 1 Тл составляет около 4 атм. Если поле неоднородно, то такое давление выталкивает образец в направлении, противоположном градиенту поля. Получается, что образец может плавать в магнитном поле так же, как твердое тело в жидкости за счет гидростатического давления. Это явление называют *эффектом Мейснера*.

При записи соотношения (10.32.а) во внутреннюю энергию была включена только работа поляризации вакуума. Решение ряда термодинамических задач упрощается, если включить во внутреннюю энергию вещества и потенциальную энергию образца в магнитном поле (ранее мы предполагали, что она принадлежит источнику поля, а не рассматриваемой системе). Формально это означает, что от одного набора переменных (S, V, M, \mathbf{n}) надо перейти к другому (S, V, H, \mathbf{n}) . Замена переменной M на сопряженную с ней переменную H производится с помощью преобразования Лежандра:

$$U^*(S, V, H, \mathbf{n}) = U(S, V, M, \mathbf{n}) - VHM. \quad (10.34)$$

Фундаментальное уравнение для внутренней энергии сверхпроводника (U^*) записывается следующим образом:¹⁾

$$\begin{aligned} dU^* &= dU - VHdM - VMdH = \\ &= TdS - pdV + VHdM + \sum_i \mu_i dn_i - VHdM - VMdH = \\ &= TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i - VMdH = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i + \frac{VHdH}{4\pi} \end{aligned} \quad (10.35.a)$$

В подавляющем большинстве случаев при рассмотрении реальных процессов интересуют не изолированные системы, а системы, для которых зафиксированы переменные p, T или V, T . Поэтому от внутренней энергии надо далее перейти к энергиям Гиббса или Гельмгольца. Проводя преобразования Лежандра аналогично тому, как это делалось при введении функции G , получаем для энергии Гиббса сверхпроводника:

$$G^*(p, T, H, \mathbf{n}) = U^*(S, V, H, \mathbf{n}) - TS + pV, \quad (10.35.6)$$

$$dG^* = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \frac{VHdH}{4\pi}. \quad (10.35.b)$$

Полученные соотношения позволяют объяснить некоторые особенности перехода индивидуальных веществ в сверхпроводящее состояние.

Свойства вещества в нормальном (n) и сверхпроводящем (s) состоянии, несмотря на одинаковые условия — температуру, давление, элементный состав и напряженность магнитного поля — различаются. Поэтому их можно рассматривать как разные фазы одного и того же вещества, а сам переход в сверхпроводящее состояние — как фазовый переход. Эксперимент показывает, что температура, при которой нормальная и сверхпроводящая фазы сосуществуют друг с другом, зависит от напряженности внешнего магнитного поля. В простейших случаях (например, для элементарного сверхпроводника, ориентированного вдоль поля) эта зависимость имеет вид, изображенный на рис. 10.5.

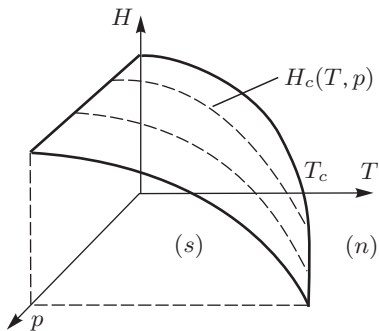


Рис. 10.5. Диаграмма равновесия между нормальной и сверхпроводящей фазами

Видно, что поле монотонно снижает температуру перехода в сверхпроводящее состояние; пороговое (критическое) магнитное поле, разрушающее сверхпроводник, обозначено $H_c(T)$.

Энергия Гиббса индивидуального вещества, которое может переходить в сверхпроводящее состояние, является характеристической функцией только p, T и H . Равновесие между сверхпроводящей и нормальной фазами описы-

¹⁾ Так как в преобразовании участвуют две сопряженные переменные — M и H — дифференцирование по V проводить не надо.

вается уравнением, вывод которого аналогичен выводу уравнения Клаузиуса–Клапейрона. Из равенства дифференциалов энергии Гиббса на поверхности $H_c(T, p)$

$$dG_m^{(s)}(T, p, H_c) = dG_m^{(n)}(T, p, H_c) \quad (10.36)$$

и соотношения (10.35.6) следует:

$$-S_m^{(s)} dT + V_m^{(s)} dp + \frac{V_m^{(s)} H_c dH_c}{4\pi} = -S_m^{(n)} dT + V_m^{(n)} dp \quad (10.37.a)$$

или

$$-\Delta S_m^{(n \rightarrow s)} dT + \Delta V_m^{(n \rightarrow s)} dp + \frac{V_m^{(s)} H_c dH_c}{4\pi} = 0, \quad (10.37.6)$$

где функции $\Delta S_m^{(n \rightarrow s)} = S_m^{(s)} - S_m^{(n)}$ и $\Delta V_m^{(n \rightarrow s)} = V_m^{(s)} - V_m^{(n)}$ описывают изменение энтропии и объема при переходе нормальной фазы в сверхпроводящую в расчете на 1 моль вещества. При постоянном давлении из уравнения (10.37.6) следует, что

$$\Delta S_m^{(n \rightarrow s)} = \frac{V_m^{(s)} H_c}{4\pi} \left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_p, \quad (10.38.a)$$

а при постоянной температуре

$$\Delta V_m^{(n \rightarrow s)} = -\frac{V_m^{(s)} H_c}{4\pi} \left(\frac{\partial H_c}{\partial p} \right)_T. \quad (10.38.6)$$

Согласно записанным выше соотношениям, в *магнитных полях* переход из сверхпроводящего состояния в несверхпроводящее сопровождается скачкообразным изменением энтропии и объема, т. е. по принятой классификации относится к *фазовым переходам первого рода*. В отсутствие поля значения энтальпии, энтропии и объема вещества не изменяются при переходе его в сверхпроводящее состояние, т. е. имеет место переход более высокого порядка. Дифференцирование уравнений (10.38) по температуре и по давлению вдоль сечений поверхности $H_c(p, T)$ приводит к выражениям:

$$\Delta C_{p,m}^{(n \rightarrow s)} = \frac{T}{4\pi} \left(H_c \left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial V_m^{(s)}}{\partial T} \right)_p + V_m^{(s)} \left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_p^2 + H_c V_m^{(s)} \left(\frac{\partial^2 H_c}{\partial T^2} \right)_p \right), \quad (10.39.a)$$

$$\Delta \beta^{(n \rightarrow s)} = \frac{1}{4\pi} \left(H_c \left(\frac{\partial H_c}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial V_m^{(s)}}{\partial p} \right)_T + V_m^{(s)} \left(\frac{\partial H_c}{\partial p} \right)_T^2 + H_c V_m^{(s)} \left(\frac{\partial^2 H_c}{\partial p^2} \right)_T \right). \quad (10.39.6)$$

При $H_c = 0$ и $T = T_c$ из уравнения (10.39.a) получаем *формулу Рутгерса* для изменения теплоемкости при переходе вещества в сверхпроводящее состояние:

$$\Delta C_{p,m}^{(n \rightarrow s)} = \frac{T_c V_m^{(s)}}{4\pi} \left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_{p, H=0}^2. \quad (10.40)$$

Согласно уравнениям (10.39), при переходе в сверхпроводящее состояние в *отсутствие поля* скачкообразно изменяются вторые производные (C_p , термические коэффициенты), что является признаком *фазового перехода второго рода*. Зависимость теплоемкости от температуры вблизи T_c действительно имеет вид λ -кривой (рис. 10.6).

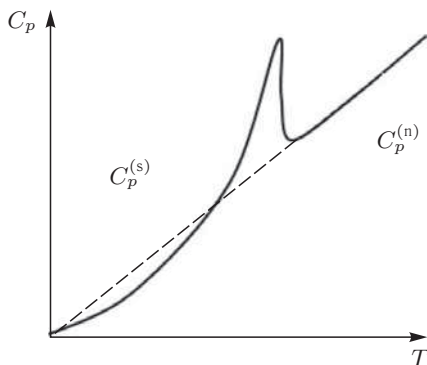


Рис. 10.6. Теплоемкость фазы в области сверхпроводящего перехода

Формулы (10.39) позволяют оценить влияние давления на температуру фазового перехода. Для этого поделим второе уравнение на первое и преобразуем отношения частных производных:

$$\frac{(\partial H_c / \partial p)_T}{(\partial H_c / \partial T)_p} = - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{H_c}, \quad (10.41.a)$$

$$\left(\frac{\partial T_c}{\partial p} \right)_{H=0} = \pm \left(\frac{\Delta \beta^{(n \rightarrow s)}}{\Delta C_{p,m}^{(n \rightarrow s)}} T_c \right)^{1/2}. \quad (10.41.б)$$

На основе полученных выражений можно сделать несколько интересных и практически значимых выводов. Так, согласно 3-му закону термодинамики, вблизи абсолютного нуля все процессы протекают без изменения энтропии; следовательно, $\Delta S_m^{(n \rightarrow s)}(0 \text{ K}) = 0$. Это означает, что вблизи абсолютного нуля кривая $H_c(T)$ имеет горизонтальную касательную, а при всех остальных температурах $\Delta S_m^{(n \rightarrow s)} < 0$, так как $(\partial H_c / \partial T) < 0$ (см. рис. 10.5). Энтропия вещества в сверхпроводящем состоянии меньше, чем в нормальном, сверхпроводящая фаза более упорядочена благодаря корреляции состояний ее электронной подсистемы. Коэффициент термического расширения у сверхпроводящей фазы также должен быть выше, чем у нормальной.

Если известны скачки $\Delta \beta^{(n \rightarrow s)}$ и $\Delta C_p^{(n \rightarrow s)}$, то можно оценить влияние давления на температуру перехода в сверхпроводящее состояние. Для исследованных оксидных сверхпроводников $(\partial T_c / \partial p) > 0$, поэтому с ростом давления возрастает и температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c . Хотя эффект невелик (для сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-123) он составляет 0,05 К/кбар, а для $\text{Y}_2\text{BaCu}_7\text{O}_{7-\delta}$ — 0,57 К/кбар), его можно использовать для повышения T_c на 5–10 К. На практике это достигается за счет создания упругих напряжений при сжатии тонких слоев сверхпроводника слоями других нанесенных веществ. Повышение T_c с давлением у $(\text{La,Ba})_2\text{CuO}_4$ явилось, как известно, руководящей идеей для замены в структуре этого раствора лантана на иттрий, что и привело к синтезу нового иттриевого сверхпроводника Y-123.

Глава III

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

§ 11. Термодинамика растворов электролитов

Электролитами называют вещества или системы, содержащие в заметных количествах ионы и обладающие ионной проводимостью. Соответственно, различают *твердые электролиты, расплавы и растворы электролитов*. В более узком смысле электролитами называют вещества, молекулы которых в растворе способны распадаться на ионы в результате процесса *электролитической диссоциации*. Растворы электролитов также часто называют электролитами.

По способности к электролитической диссоциации электролиты условно разделяют на *сильные и слабые*. Сильные электролиты в разбавленных растворах практически полностью диссоциированы на ионы. Слабые электролиты в растворах диссоциированы лишь частично. Доля диссоциированных молекул электролита называется *степенью диссоциации*. Степень диссоциации α электролита связана с константой диссоциации K *законом разведения Оствальда*, который для бинарного электролита записывается следующим образом:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{1}{V}, \quad (11.1)$$

где c — концентрация, V — разведение.

Поскольку при диссоциации число частиц в растворе возрастает, растворы электролитов обладают аномальными коллигативными свойствами. Уравнения, описывающие коллигативные свойства растворов неэлектролитов (см. § 6), можно применить и для описания свойств растворов электролитов, если ввести поправочный *изотонический коэффициент* Вант-Гоффа i , например:

$$\pi_{\text{осм}} = icRT \quad (11.2.a)$$

или

$$\Delta T_{\text{зам}} = iKt. \quad (11.2.б)$$

Изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации α электролита:

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1), \quad (11.3)$$

где ν — число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы.

При термодинамическом описании растворов электролитов, как и растворов неэлектролитов, используют метод активностей (см. § 6). *Активность* a_i выражается в виде произведения концентрации на *коэффициент активности* γ . В зависимости от выбранной шкалы концентраций (моляльность m , молярность

с или молярная доля x) различают соответственно моляльный γ_m , молярный γ_c и рациональный γ_x коэффициенты активности:

$$a_m = \gamma_m \cdot m, \quad a_c = \gamma_c \cdot c, \quad a_x = \gamma_x \cdot x. \quad (11.4.a)$$

Коэффициенты активности в разных шкалах связаны между собой следующими соотношениями:

$$\gamma_{\pm(c)} = \gamma_{\pm(m)} (1 + m M_2) \frac{\rho_1}{\rho} \approx \gamma_{\pm(m)} \frac{m}{c} \rho_1 \quad (11.4.б)$$

и

$$\gamma_{\pm(x)} = \gamma_{\pm(m)} (1 + \nu m M_1), \quad (11.4.в)$$

где γ_{\pm} — средний ионный коэффициент активности (см. ниже), m — моляльность раствора, ρ — плотность раствора, ρ_1 — плотность растворителя, ν — число моль ионов, образующихся при диссоциации 1 моль растворенного вещества, M_1 — молярная масса растворителя, M_2 — молярная масса растворенного вещества. В разбавленных водных растворах при $m \leq 0,1$ различием между коэффициентами активности практически можно пренебречь, полагая $\gamma_{\pm(m)} = \gamma_{\pm(c)} = \gamma_{\pm(x)}$. (Подробно о различных шкалах и соотношениях между ними см. § 6.)

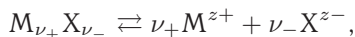
Свойства реальных растворов описываются уравнениями, в которые вместо концентраций входит активность:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + RT \ln m_i + RT \ln \gamma_i. \quad (11.5)$$

Экспериментально активность электролитов можно определить, как и активность неэлектролитов, из измерений коллигативных свойств растворов — давления пара, осмотического давления, температуры кипения и замерзания, а также из измерения ЭДС гальванического элемента (см. § 13).

В растворах электролитов, как правило, наблюдаются более значительные отклонения от идеальности, чем в растворах неэлектролитов. Это объясняется наличием электростатических межйонных взаимодействий.

В растворе сильного электролита, образующего при диссоциации ν_+ катионов и ν_- анионов,



химический потенциал электролита складывается из химических потенциалов ионов:

$$\mu = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-. \quad (11.6)$$

Химические потенциалы катиона и аниона даются выражениями

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln a_+ = \mu_+^\circ + RT \ln \gamma_+ m_+, \quad (11.7.a)$$

$$\mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln a_- = \mu_-^\circ + RT \ln \gamma_- m_-, \quad (11.7.б)$$

где μ_+° и μ_-° — стандартные химические потенциалы, γ_+ и γ_- — коэффициенты активности катиона и аниона. Подставляя эти соотношения в формулу (11.6), получаем:

$$\mu = (\nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ) + RT \ln(a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}) = \mu^\circ + RT \ln(a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}) \quad (11.8.a)$$

или

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln(\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}). \quad (11.8.б)$$

Экспериментально определить активности катиона a_+ и аниона a_- невозможно, поэтому вводят понятие *средней ионной активности* a_{\pm} :

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{1/\nu}, \quad (11.9)$$

где $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

Аналогично определяют *средний ионный коэффициент активности* γ_{\pm}

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (11.10)$$

и *среднюю ионную моляльность* m_{\pm}

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-})^{1/\nu} = m (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}, \quad (11.11)$$

где $m = \frac{m_+}{\nu_+} = \frac{m_-}{\nu_-}$ — моляльность электролита. Тогда $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$, и уравнение (11.8) для химического потенциала электролита записывается в следующем виде:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln (\gamma_{\pm} m_{\pm})^\nu = \mu^\circ + RT \ln (a_{\pm})^\nu, \quad (11.12)$$

и *активность электролита* равна

$$a = (a_{\pm})^\nu = (\gamma_{\pm} m_{\pm})^\nu = \gamma_{\pm}^\nu m^\nu (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}). \quad (11.13)$$

Согласно эмпирическому *правилу ионной силы*, коэффициенты активности ионов не зависят от конкретного вида ионов, находящихся в разбавленном растворе, а зависят от *ионной силы* I раствора:

$$I = 0,5 \sum_i m_i z_i^2, \quad (11.14)$$

где z_i — заряд иона (в единицах заряда протона), m_i — его моляльная концентрация. Это правило справедливо при концентрациях до $0,01$ моль \cdot кг $^{-1}$ и приближенно выполняется до $0,1$ моль \cdot кг $^{-1}$. В зависимости от выбранной шкалы концентраций различают также ионные силы I_m , I_c и I_x .

Зависимости средних ионных коэффициентов активности γ_{\pm} от \sqrt{I} для некоторых сильных электролитов представлены на рис. 11.1. При высоких ионных силах значения среднего ионного коэффициента активности γ_{\pm} могут быть значительно больше единицы.

Значения средних ионных коэффициентов активности для некоторых сильных электролитов в зависимости от концентрации приведены в Приложении (см. ч. 2, приложение III, табл. П-11).

Рассчитать коэффициенты активности в разбавленных растворах сильных электролитов можно с помощью теории Дебая–Хюккеля (1923 г.). Теория Дебая–Хюккеля имела большое значение для дальнейшего развития теорий растворов электролитов. Многие последующие теоретические подходы были направлены на описание отклонений от предельного закона при повышении ионной силы растворов. Теория Дебая–Хюккеля лежит в основе практически всех современных теорий растворов электролитов. Она служит своеобразной «точкой отсчета» для более сложных теорий, так как при переходе к малым ионным силам раствора уравнения любой теории должны приводить к предельному закону Дебая–Хюккеля.

Исходные положения теории Дебая–Хюккеля таковы.

- Электролит в растворе полностью диссоциирован.
- Растворитель представляет собой непрерывную среду с диэлектрической проницаемостью ε , изменение ε вблизи ионов не учитывается.

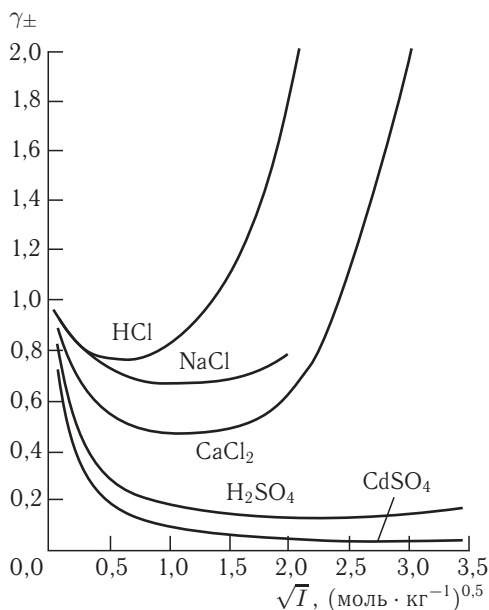


Рис. 11.1. Зависимости средних ионных коэффициентов активности γ_{\pm} от \sqrt{I} для некоторых сильных электролитов

- Учитывается только электростатическое взаимодействие между ионами и не принимаются во внимание ион-дипольное взаимодействие, образование ассоциатов и т. п.

- Распределение ионов в растворе описывается моделью *ионной атмосферы*. Ионная атмосфера представляет собой некоторое усредненное распределение ионов, возникающее вокруг каждого иона (называемого центральным) под влиянием двух факторов — электростатических взаимодействий, которые стремятся упорядочить ионы, и теплового движения, стремящегося расположить их хаотически. В отсутствие внешнего электрического поля ионная атмосфера имеет шаровую симметрию, а ее заряд равен по величине и противоположен по знаку заряду центрального иона.

- Предполагается, что распределение ионов в растворе описывается распределением Больцмана (см. § 14), возникающим под действием электростатических сил. Тогда локальная объемная плотность $n_i(r)$ ионов i , имеющих заряд $z_i e$ и находящихся на расстоянии r от центрального иона, равна

$$n_i(r) = n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \varphi(r)}{kT}\right), \quad (11.15)$$

где n_i^0 — средняя объемная плотность ионов в растворе, $\varphi(r)$ — потенциал на расстоянии r от центрального иона. Объемная плотность заряда $\rho(r)$ равна сумме вкладов всех ионов:

$$\rho(r) = \sum z_i e n_i(r) = \sum z_i e n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \varphi(r)}{kT}\right). \quad (11.16)$$

В разбавленном растворе энергия электростатического взаимодействия значительно меньше энергии теплового движения, т. е. $z_i e \varphi(r) \ll kT$, поэтому

экспоненты можно разложить в ряд и ограничиться первыми двумя членами разложения:

$$\rho(r) \approx \sum z_i e n_i^0 - \sum z_i e n_i^0 \left(\frac{z_i e \varphi(r)}{kT} \right). \quad (11.17)$$

Из электронейтральности раствора следует, что

$$\sum z_i e n_i^0 = 0, \quad (11.18)$$

и тогда из уравнения (11.17) получаем:

$$\rho(r) \approx - \sum \frac{z_i^2 e^2 n_i^0}{kT} \varphi(r). \quad (11.19)$$

• Предполагается, что распределение заряда вокруг центрального иона описывается уравнением Пуассона, связывающим объемную плотность заряда с потенциалом на расстоянии r от центрального иона. Поскольку ионная атмосфера обладает сферической симметрией, уравнение Пуассона удобно записать в сферических координатах:

$$\frac{d^2 \varphi(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\varphi(r)}{dr} = - \frac{\rho(r)}{\varepsilon_0 \varepsilon}. \quad (11.20)$$

Подставляя соотношение (11.19) в уравнение (11.20), получаем:

$$\frac{d^2 \varphi(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\varphi(r)}{dr} = \frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon} \sum \frac{z_i^2 n_i^0}{kT} \varphi(r) = \kappa^2 \varphi(r), \quad (11.21)$$

где

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon kT} \sum z_i^2 n_i^0. \quad (11.22)$$

После введения новой переменной $y = r\varphi(r)$ получаем стандартное дифференциальное уравнение

$$\frac{d^2 y}{dr^2} = \kappa^2 y, \quad (11.23)$$

имеющее общее решение

$$y = C_1 e^{-\kappa x} + C_2 e^{\kappa x}, \quad (11.24)$$

или

$$\varphi(r) = C_1 \frac{e^{-\kappa r}}{r} + C_2 \frac{e^{\kappa r}}{r}, \quad (11.25)$$

где C_1 и C_2 — константы интегрирования.

При $r \rightarrow \infty$ $\varphi(r) = 0$, поэтому $C_2 = 0$. Общий заряд ионной атмосферы должен быть равен заряду центрального иона с противоположным знаком:

$$\int_a^\infty 4\pi r^2 \rho(r) dr = -z_i e, \quad (11.26)$$

где a — минимальное расстояние, на которое ионы ионной атмосферы могут приближаться к центральному иону. Комбинируя уравнения (11.19), (11.22) и (11.25), получаем выражение для плотности заряда вокруг центрального иона:

$$\rho(r) = -\varphi(r) \varepsilon_0 \varepsilon \kappa^2 = \frac{C_1 \varepsilon_0 \varepsilon \kappa^2}{r} e^{-\kappa r}. \quad (11.27)$$

Тогда уравнение (11.26) принимает вид

$$4\pi\epsilon_0\epsilon\kappa^2 C_1 \int_a^\infty e^{-\kappa r} r dr = z_i e. \quad (11.28)$$

• В первом приближении теории Дебая–Хюккеля предполагается, что в разбавленном растворе электролита собственными размерами ионов можно пренебречь по сравнению с расстоянием между ними, т. е. ионы считаются точечными, что соответствует значению $a = 0$. В этом случае после интегрирования получаем

$$C_1 = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad (11.29)$$

откуда

$$\varphi(r) = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} e^{-\kappa r}. \quad (11.30)$$

Согласно принципу суперпозиции потенциалов, потенциал ионной атмосферы получаем, вычитая из общего потенциала потенциал центрального иона:

$$\varphi_{\text{atm}}(r) = \varphi(r) - \varphi_{\text{ion}}(r) = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} e^{-\kappa r} - \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left(\frac{e^{-\kappa r}}{r} - \frac{1}{r} \right). \quad (11.31)$$

Потенциал ионной атмосферы в месте расположения центрального иона ($r = 0$) будет равен

$$\varphi_{\text{atm}}(0) = -\frac{z_i e \kappa}{4\pi\epsilon_0\epsilon}. \quad (11.32)$$

Из этого уравнения видно, что $\varphi_{\text{atm}}(0)$ имеет такое значение, как будто весь заряд ионной атмосферы $-z_i e$ находится на поверхности сферы с радиусом $1/\kappa$, расположенной вокруг центрального иона. Параметр $r_D \equiv 1/\kappa$, имеющий размерность длины, называется *радиусом ионной атмосферы* (а также *дебаевским радиусом* или *дебаевской длиной*).

• Предполагается, что все отклонения раствора от идеальности обусловлены только взаимодействием ионов с ионной атмосферой. Тогда из уравнения (11.5) следует:

$$RT \ln \gamma_i = w, \quad (11.33)$$

где w — энергия взаимодействия центрального иона с ионной атмосферой. Энергия взаимодействия центрального иона с ионной атмосферой может быть рассчитана как работа заряжения иона от 0 до $z_i e$:

$$w = N_A \int_0^{z_i e} \varphi_{\text{atm}}(0) dq = -\frac{N_A \kappa}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \int_0^{z_i e} q dq = -\frac{N_A \kappa (z_i e)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon}. \quad (11.34)$$

Из уравнений (11.33) и (11.34) следует:

$$\ln \gamma_i = \frac{w}{RT} = -\frac{\kappa (z_i e)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon kT}. \quad (11.35)$$

Переходя от объемной плотности n_i^0 к моляльности m_i (в разбавленном растворе $n_i^0 = m_i \rho N_A$, где ρ — плотность растворителя), выражаем параметр κ через ионную силу раствора I (уравнение (11.14)):

$$\kappa = \left(\frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon k T} \sum z_i^2 n_i^0 \right)^{1/2} = \left(\frac{2e^2 N_A \rho I}{\varepsilon \varepsilon_0 k T} \right)^{1/2} = \left(\frac{2F^2 \rho I}{\varepsilon \varepsilon_0 R T} \right)^{1/2}. \quad (11.36)$$

Подставляя значение κ в уравнение (11.35) и переходя от натуральных логарифмов к десятичным, окончательно получаем уравнение *первого приближения* теории Дебая–Хюккеля, называемое также *предельным законом Дебая–Хюккеля* для коэффициента активности отдельного иона:

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}, \quad (11.37)$$

где z — заряд иона, I — ионная сила раствора, A — константа, зависящая от плотности ρ и диэлектрической проницаемости ε растворителя и температуры:

$$A = \frac{(2\pi\rho N_A)^{1/2}}{\ln 10} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon k T} \right)^{3/2}. \quad (11.38)$$

Для водного раствора при 25 °С значение A равно 0,510 моль^{-1/2} · кг^{1/2}. Для вычисления среднего ионного коэффициента активности с использованием уравнения (11.10) из уравнения (11.37) получаем

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}. \quad (11.39)$$

Согласно уравнению (11.39), логарифм среднего коэффициента активности линейно зависит от \sqrt{I} . Это соответствует начальным участкам кривых на рис. 11.1 при низких ионных силах растворов. Уравнение (11.39) позволяет описать экспериментальные данные по коэффициентам активности до ионной силы около 0,01 моль · кг⁻¹.

Для учета конечного собственного размера ионов уравнение (11.28) интегрируют от значения $a \neq 0$. В результате после соответствующих преобразований получается уравнение *второго приближения* теории Дебая–Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + a B \sqrt{I}}, \quad (11.40)$$

где $B = \kappa / \sqrt{I}$. Параметр a (который соответствует расстоянию минимального сближения ионов в растворе) находят, добиваясь наилучшего совпадения уравнения с опытными данными. При соответствующем подборе параметра a соотношение (11.40) справедливо до ионной силы около 0,1 моль · кг⁻¹.

Приближенной формой соотношения (11.40) является уравнение Гюнтельберга:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \quad (11.41)$$

в котором произведение aB считается равным единице для всех электролитов. Это уравнение удобно тем, что не содержит подгоночных параметров и удовлетворительно описывает поведение многих электролитов до ионной силы порядка 0,1 моль · кг⁻¹.

Для описания дальнейшего роста коэффициентов активности с увеличением концентрации раствора в уравнение (11.40) вводят слагаемое CI (C —

эмпирический параметр) и получают уравнение *третьего приближения* теории Дебая–Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+z_-|A\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + CI. \quad (11.42)$$

При соответствующем подборе параметров a и C это уравнение позволяет описать экспериментальные данные по коэффициентам активности до ионной силы порядка 1 моль \cdot кг $^{-1}$.

Приближенной формой соотношения (11.42) является уравнение Дэвиса:

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+z_-|A \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3I \right), \quad (11.43)$$

которое получается из третьего приближения теории Дебая–Хюккеля, если принять $aB = 1$ и $C = 0,3|z_+z_-|A$. Уравнение не содержит подгоночных параметров и удовлетворительно описывает поведение многих электролитов до ионной силы 0,2–0,3 моль \cdot кг $^{-1}$.

Уравнение Харнеда и Оуэна содержит дополнительное слагаемое DI^2 (D — эмпирический параметр) и имеет вид

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+z_-|A\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + CI + DI^2. \quad (11.44)$$

Оно удовлетворительно описывает экспериментальные данные по коэффициентам активности до ионной силы порядка нескольких моль \cdot кг $^{-1}$.

В настоящее время единой модели растворов электролитов, описывающей экспериментальные данные для систем разного типа в широком интервале температур и составов, не существует. Наибольшее распространение получили модели Питцера (Pitzer), Питцера–Симонсона (Pitzer–Simonson), eNRTL (electrolyte NonRandom Two Liquids) и eUNIQUAC (electrolyte UNiversal QUAsiChemical model). Несмотря на некоторые различия в представлениях о структуре раствора электролита и характере межчастичных взаимодействий, во всех перечисленных моделях избыточную энергию Гиббса раствора электролита представляют в виде суммы трех слагаемых:

$$G^{\text{ex}} = G_{\text{DH}}^{\text{ex}} + G^{\text{ex},*} + G_{\text{Born}}^{\text{ex}}. \quad (11.45)$$

Первое из них учитывает дальнodelствующие (электростатические) взаимодействия, второе — короткodelствующие силы, третье — так называемый вклад Борна, с помощью которого осуществляют переход от бесконечно разбавленного водного раствора электролита к раствору в смешанном растворителе. Для описания дальнodelствующих взаимодействий используют первое или второе приближение теории Дебая–Хюккеля (DH), так что по сути эти модели отличаются только способом аналитического представления слагаемого $G^{\text{ex},*}$. При этом вид слагаемого $G_{\text{DH}}^{\text{ex}}$ может несколько различаться в зависимости от того, в какой шкале концентраций рассчитывают ионную силу и какая система отсчета (симметричная или асимметричная) принята при выводе формулы для $G^{\text{ex},*}$.

В модели Питцера функцию $G^{\text{ex},*}$ аппроксимируют полиномом Маргулеса, т. е. используют вириальное разложение, коэффициенты которого являются

варьируемыми параметрами. Общую избыточную энергию раствора представляют как сумму вида

$$\frac{G^{\text{ex}}}{n_s RT} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \mu_{ijk} + \dots, \quad (11.46)$$

где n_s — масса растворителя, m_i, m_j, \dots — моляльности растворенных частиц, I — ионная сила раствора. Первое слагаемое в этом уравнении аналогично формуле 2-го приближения теории Дебая–Хюккеля, но в модифицированной форме (см. ниже). Параметр бинарного взаимодействия (или второй вириальный коэффициент) $\lambda_{ij}(I)$ учитывает короткодействующие взаимодействия между растворенными частицами i и j в присутствии растворителя. Этот параметр зависит от ионной силы раствора, вида частиц i и j , температуры и давления. Коэффициент μ_{ijk} учитывает тройные взаимодействия. В вириальное разложение могут быть включены и слагаемые более высокого порядка.

С помощью стандартных алгебраических преобразований в результате получают следующее выражение для расчета среднего ионного коэффициента активности электролита $M_{\nu+} X_{\nu-}$ в шкале моляльных концентраций:

$$\ln \gamma_{\pm} = |z_+ z_-| f^{\gamma} + m \left[\frac{2\nu_+ \nu_-}{\nu} \right] B^{\gamma} + m^2 \left[\frac{2(\nu_+ \nu_-)^{3/2}}{\nu} \right] C^{\gamma}. \quad (11.47)$$

Параметры этого уравнения могут быть рассчитаны по следующим формулам:

$$f^{\gamma} = -A_{\Phi} \left[\frac{\sqrt{m}}{1 + b\sqrt{m}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{m}) \right], \quad (11.48)$$

$$B^{\gamma} = 2\beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha^2 m} \left[1 - e^{-\alpha\sqrt{m}} \left(1 + \alpha\sqrt{m} - \frac{\alpha^2 \sqrt{m}}{2} \right) \right], \quad (11.49)$$

где z_+ и z_- — заряды катиона и аниона, ν_+ и ν_- — числа катионов и анионов, $\nu = \nu_+ + \nu_-$, параметр A_{Φ} связан с параметром A в теории Дебая–Хюккеля соотношением $A_{\Phi} = A \cdot (\ln 10/3)$, b и α — универсальные параметры, равные для всех солей соответственно 1,2 и 2,0. Параметры $\beta^{(0)}$ и $\beta^{(1)}$ индивидуальны для каждой соли и характеризуют двойные взаимодействия ионов в растворе, C^{γ} — параметр тройного взаимодействия ионов в растворе. Параметры модели Питцера для многих электролитов табулированы. Уравнение описывает экспериментальные данные для различных электролитов до ионной силы порядка 5–6 моль · кг⁻¹.

В отличие от модели Питцера, модели Питцера–Симонсона, eNRTL и eUNIQUAC описывают свойства многокомпонентных растворов электролитов в широком диапазоне концентраций на основе только параметров двойных взаимодействий, без использования параметров более высокого порядка. При этом, как и в модели Питцера, дальнедействующие электростатические взаимодействия описывают в рамках теории Дебая–Хюккеля. Для учета вклада короткодействующих взаимодействий используют полиномиальные функции (модель Симонсона) и выражения, аналогичные уравнениям (6.48) и (6.50) в моделях eNRTL и eUNIQUAC. В отличие от растворов неэлектролитов, при описании электролитных систем обычно используют асимметричную систему отсчета: для воды и других растворителей свойства отсчитывают относительно чистого растворителя при данной температуре и давлении 1 бар, для соли — относительно бесконечно разбавленного раствора в воде.

§ 12. Электропроводность растворов электролитов

Способность растворов электролитов проводить электрический ток обусловлена ионами, образующимися при диссоциации электролитов. Электропроводность K раствора — величина, обратная его сопротивлению R :

$$K = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \kappa \cdot \frac{S}{l}, \quad (12.1)$$

где ρ — удельное сопротивление, S — площадь электродов, l — расстояние между электродами, κ — удельная электропроводность (величина, обратная удельному сопротивлению). В системе СИ электропроводность имеет размерность сименс ($\text{См} = \text{Ом}^{-1}$).

Удельной электропроводностью κ («каппа») раствора называется электропроводность объема раствора, находящегося между параллельными электродами площадью 1 м^2 каждый, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. В системе СИ удельная электропроводность измеряется в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ или $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$. Используют также единицы $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ или $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Из формулы (12.1) следует, что

$$\kappa = K \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}. \quad (12.2)$$

Таким образом, для определения κ из измеренной величины сопротивления R раствора необходимо знать площадь электродов и расстояние между ними. На практике эти величины обычно не измеряют, а определяют так называемую константу ячейки $k = l/S$ (размерность см^{-1}). Константу ячейки определяют из измерения электропроводности растворов с точно известным значением κ (обычно используют растворы KCl определенной концентрации). Зная константу ячейки, удельную электропроводность рассчитывают по формуле

$$\kappa = K \cdot k = \frac{k}{R}. \quad (12.3)$$

На кривых зависимости удельной электропроводности от концентрации обычно наблюдается максимум. С увеличением концентрации удельная электропроводность сначала растет, поскольку увеличивается количество ионов в растворе. При дальнейшем увеличении концентрации сильных электролитов межионное взаимодействие возрастает настолько, что приводит к снижению скорости движения ионов и уменьшению удельной электропроводности раствора. В растворах слабых электролитов скорость движения ионов мало зависит от концентрации, однако с увеличением концентрации раствора уменьшается степень диссоциации, что также приводит к уменьшению удельной электропроводности (рис. 12.1).

Молярная электропроводность λ («лямбда») связана с удельной электропроводностью соотношением

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} = \kappa \cdot V, \quad (12.4)$$

где c — молярная концентрация (молярность) раствора, а $V = 1/c$ — разведение (или разбавление) раствора, т. е. объем, в котором содержится 1 моль растворенного электролита. В системе СИ молярную электропроводность измеряют в $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

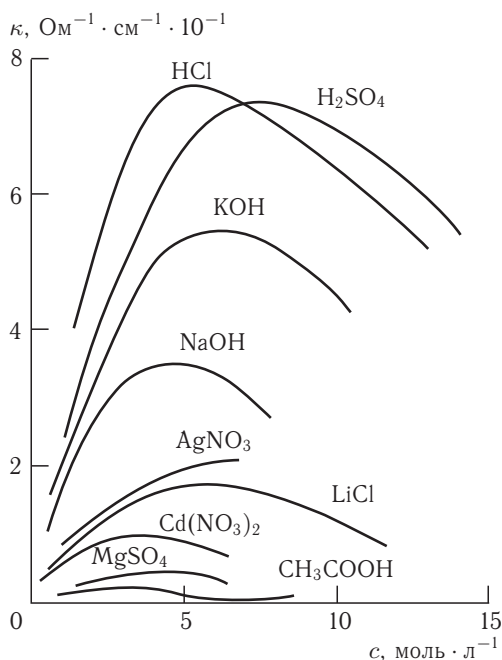


Рис. 12.1. Зависимости удельной электропроводности от концентрации для некоторых электролитов

Традиционно используют также понятие *эквивалентной электропроводности* λ , которая получается, если в формуле (12.4) вместо молярной использовать эквивалентную концентрацию (нормальность). Эквивалентную электропроводность обычно измеряют в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$; используют также единицы $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ и $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$. Молярная электропроводность равна произведению эквивалентной электропроводности на число эквивалентов в одном моле вещества.

Эквивалентной электропроводностью называется электропроводность объема раствора, содержащего 1 г-экв растворенного электролита и находящегося между параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Таким образом, между электродами при любой концентрации раствора находится 1 г-экв растворенного электролита, поэтому изменение эквивалентной электропроводности при изменении концентрации раствора обусловлено изменением степени диссоциации (для слабых электролитов) или межйонными взаимодействиями (для сильных электролитов).

Эквивалентная электропроводность λ растворов электролитов возрастает с ростом разбавления раствора и при бесконечном разбавлении (т. е. при бесконечно малой концентрации) асимптотически приближается к предельному значению λ^0 , которое называется предельной эквивалентной электропроводностью раствора при бесконечном разведении, что соответствует отсутствию межйонного взаимодействия. Для слабых электролитов предельного значения λ^0 экспериментально достичь не удастся (рис. 12.2).

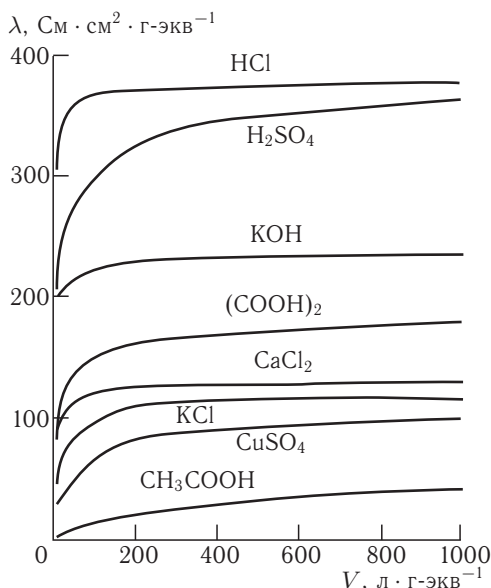


Рис. 12.2. Зависимости эквивалентной электропроводности от разбавления для некоторых электролитов

В разбавленных растворах сильных электролитов выполняется эмпирический закон *Кольрауша* (закон квадратного корня):

$$\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{c}, \quad (12.5)$$

где λ и λ^0 — эквивалентная электропроводность раствора при концентрации c и при бесконечном разведении, A — константа (при данной температуре) для данного электролита и растворителя. Строя график зависимости λ от \sqrt{c} и экстраполируя ее на нулевую концентрацию, из отсекаемого на оси ординат отрезка можно установить значение λ^0 . Для слабых электролитов такая экстраполяция невозможна из-за нелинейности получаемой зависимости.

В растворах слабых электролитов λ и λ^0 связаны со степенью диссоциации α электролита *уравнением Аррениуса*:

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = \alpha. \quad (12.6)$$

Кроме того, выполняется *закон разведения Оствальда*, который для бинарного электролита записывается следующим образом:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{1}{V}, \quad (12.7.a)$$

где K — константа диссоциации слабого электролита.

Подставляя соотношение (12.6) в уравнение (12.7.a), получаем еще одну форму закона разведения Оствальда:

$$K = \frac{\lambda^2 c}{\lambda^0 (\lambda^0 - \lambda)}. \quad (12.7.б)$$

После преобразования получаем:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^0} + \frac{\lambda c}{K(\lambda^0)^2}. \quad (12.7.в)$$

Таким образом, строя график зависимости $1/\lambda$ от λc , из наклона графика и отсекаемого на оси ординат отрезка можно установить значения K и λ^0 .

Электропроводность электролитов связана со скоростями движения ионов в растворе. Скорость движения v_i [$\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$] иона в растворе пропорциональна напряженности приложенного электрического поля E [$\text{В} \cdot \text{м}^{-1}$]:

$$v_i = u_i E. \quad (12.8)$$

Коэффициент пропорциональности u_i [размерность $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$] называется *абсолютной подвижностью* иона.

Произведение $u_i F$ (F — постоянная Фарадея) называется *подвижностью* иона λ_i [размерность $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$]:

$$\lambda_i = u_i F. \quad (12.9)$$

Подвижность иона при бесконечном разбавлении называется *предельной подвижностью* иона и обозначается λ_i^0 . Предельные подвижности λ_i^0 некоторых ионов в водном растворе при 25°C приведены в приложении (см. ч. 2, приложение III, табл. П-10).

Согласно *закону Кольрауша* о независимой миграции ионов, эквивалентная электропроводность раствора при бесконечном разведении равна сумме предельных подвижностей катионов и анионов:

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0. \quad (12.10)$$

Физический смысл закона заключается в том, что в растворе электролита ионы переносят электрический ток независимо друг от друга.

Для нахождения предельной подвижности отдельного иона необходимо знать вклад каждого вида ионов в общую электропроводность раствора. Доля тока, переносимая данным ионом, называется *числом переноса* t_i иона. Для бинарного электролита

$$t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (12.11.а)$$

и

$$t_- = \frac{I_-}{I_+ + I_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}. \quad (12.11.б)$$

Если в растворе содержится несколько электролитов, то число переноса i -го иона равно

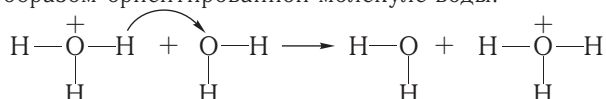
$$t_i = \frac{I_i}{\sum I_i} = \frac{c_i \lambda_i}{\sum c_i \lambda_i}, \quad (12.11.в)$$

причем по определению $\sum t_i = 1$. Зная числа переноса катиона и аниона, по уравнениям (12.11) можно рассчитать подвижность отдельного иона.

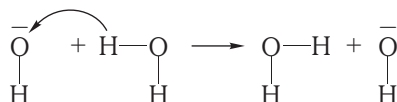
Поскольку в общем случае подвижности катиона и аниона изменяются в зависимости от концентрации неодинаково, числа переноса зависят от концентрации раствора. Кроме того, числа переноса для одной и той же соли в разных растворителях различаются, что объясняется разной сольватацией катионов и анионов в разных растворителях.

Существует ряд экспериментальных методов определения чисел переноса. В *методе Гитторфа* числа переноса определяют по изменению концентраций катионов и анионов в анодном и катодном пространствах электрохимической ячейки, вызванному пропусканием через раствор определенного количества электричества с помощью постоянного тока. В *методе движущейся границы* числа переноса определяют по перемещению границы между двумя растворами при пропускании постоянного электрического тока.

Предельные подвижности ионов водорода и гидроксид-ионов в водных растворах в несколько раз превышают предельные подвижности других ионов (см. табл. П-10 в приложении III, ч. 2). Это явление объясняют особым *эстафетным механизмом* проводимости этих ионов. Согласно этому механизму, в кислой среде осуществляется перенос протона от иона гидроксония к соседней соответствующим образом ориентированной молекуле воды:



Аналогичный перенос протона от молекулы воды к гидроксид-иону происходит в щелочной среде:



Поскольку протон труднее отщепляется от молекулы воды, чем от иона гидроксония, подвижность гидроксид-иона меньше, чем подвижность иона водорода.

Простейшей моделью движения иона в растворе является движение заряженного шарика в однородной среде. Согласно *закону Стокса*, сила трения, действующая на шарообразную частицу с радиусом r , движущуюся со скоростью v в непрерывной среде с вязкостью η , равна

$$F_{\text{тр}} = 6\pi\eta r v. \quad (12.12)$$

Электрическая сила, вызывающая движение иона, равна произведению заряда иона $|z|e$ и напряженности электрического поля E :

$$F_{\text{эл}} = |z|eE. \quad (12.13)$$

В стационарном состоянии, когда ион равномерно движется в растворе, эти две силы равны:

$$|z|eE = 6\pi\eta r v. \quad (12.14)$$

Отсюда скорость движения иона равна

$$v = \frac{|z|eE}{6\pi\eta r}, \quad (12.15)$$

и, в соответствии с соотношениями (12.8) и (12.9), предельная подвижность λ^0 иона описывается формулой

$$\lambda^0 = \frac{|z|eF}{6\pi\eta r}. \quad (12.16)$$

По уравнению (12.16) можно из предельной подвижности иона рассчитать его радиус, который называют *стоксовским радиусом* (r_{St}). В таблице 12.1 сопо-

ставлены кристаллографические радиусы и стоксовские радиусы для некоторых ионов в водном растворе при 25 °С.

Как видно из таблицы, для небольших и сильно заряженных ионов стоксовские радиусы существенно превосходят кристаллографические. Это можно объяснить тем, что эти ионы в водном растворе обладают большой гидратной оболочкой. Соответственно, разность объемов гидратированного и негидратированного ионов равна объему гидратной оболочки, и из нее можно рассчитать число связанных ионом молекул воды, т. е. число гидратации.

В то же время из табл. 12.1 видно, что для остальных ионов стоксовские радиусы оказываются меньше кристаллографических. Такое расхождение объясняется тем, что закон Стокса для описания движения иона в растворе строго не применим, поскольку размеры иона сопоставимы с размерами молекул растворителя, и его можно считать однородной средой лишь приближенно. Тем не менее, хотя уравнение (12.16) не является строгим, оно полезно для приближенных расчетов.

Электропроводность растворов электролитов увеличивается с повышением температуры. Предельная подвижность большинства ионов в водном растворе при 100 °С в 5–6 раз выше, чем при 0 °С. (рис. 12.3).

Такая зависимость в основном обусловлена уменьшением вязкости воды при повышении температуры. Если считать, что радиус гидратированного иона не зависит от температуры, то из уравнения (12.16) следует *правило Вальдена–Писаржевского*, согласно которому при любой температуре

$$\lambda^0 \eta = \frac{|z|eF}{6\pi\gamma} = \text{const.} \quad (12.17)$$

Соотношение (12.17) выполняется в широком интервале температур только для небольшого числа ионов, что обусловлено как нестрогостью закона Стокса, так и изменением радиуса гидратированных ионов при изменении температуры. В целом при повышении температуры произведение $\lambda^0 \eta$ уменьшается, но это уменьшение в интервале от 0 °С до 100 °С не превышает 25%.

При постоянной температуре, согласно соотношению (12.17), произведение $\lambda^0 \eta$ для одного и того же иона в разных растворителях также должно оставаться постоянным. Это соотношение приближенно выполняется только для больших и слабо сольватированных ионов, поскольку в общем случае сольватация ионов в разных растворителях различна.

Теоретически описать электропроводность разбавленных растворов сильных электролитов позволила *теория Дебая–Хюккеля–Онсагера*.

Отличие λ от λ^0 в растворах сильных электролитов объясняется межоионными взаимодействиями. Согласно теории Дебая–Хюккеля (см. § 11), каждый

Таблица 12.1. Сопоставление кристаллографических и стоксовских радиусов

Ион	$r_{\text{cr}}, \text{\AA}$	$r_{\text{st}}, \text{\AA}$	Ион	$r_{\text{cr}}, \text{\AA}$	$r_{\text{st}}, \text{\AA}$
Li ⁺	0,60	2,50	Zn ²⁺	0,75	3,25
Na ⁺	1,02	1,84	Al ³⁺	0,53	4,38
K ⁺	1,38	1,25	Cl [−]	1,81	1,21
Rb ⁺	1,49	1,18	Br [−]	1,96	1,18
Mg ²⁺	0,72	3,47	I [−]	2,20	1,17

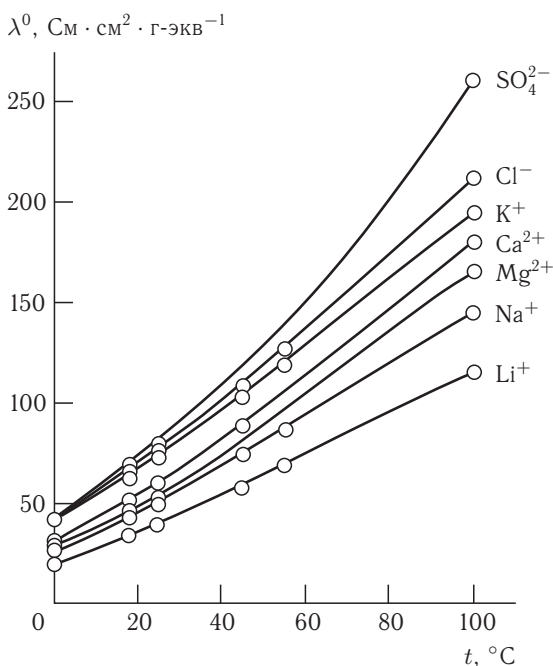


Рис. 12.3. Зависимости предельной подвижности некоторых ионов от температуры

ион в растворе окружен ионной атмосферой. Существованием ионной атмосферы обусловлены два эффекта, которые вызывают замедление движения ионов в растворе — *электрофоретический* и *релаксационный*. Электрофоретический эффект вызывается тем, что под действием электрического поля центральный ион и окружающая его ионная атмосфера движутся в противоположные стороны. Таким образом, ион перемещается не в неподвижной среде, а в потоке ионов, движущихся ему навстречу. При движении ион смещается из центра своей ионной атмосферы, в результате чего нарушается ее симметрия, и плотность заряда позади иона оказывается больше, чем впереди него. В результате на центральный ион действует возвращающая электростатическая сила, замедляющая его движение. Этот эффект называется релаксационным или эффектом асимметрии ионной атмосферы.

Теоретический анализ электрофоретического эффекта был впервые проведен Дебаем и Хюккелем в 1923 г. Замедление движения иона за счет электрофоретического эффекта можно учесть, вычитая из его предельной подвижности подвижность ионной атмосферы, которую в первом приближении можно рассчитать по формуле (12.16), подставляя в нее вместо радиуса иона радиус ионной атмосферы (см. § 11). Теоретический анализ релаксационного эффекта впервые провел Л. Онсагер в 1927 г. Теоретическое рассмотрение основывается на том, что действие на центральный ион возвращающей электростатической силы можно рассматривать как эффект ослабления общего электрического поля. Вывод точного соотношения для релаксационного эффекта очень сложен. Учет электрофоретического и релаксационного эффектов приводит к уравнению

Дебая–Хюккеля–Онсагера:

$$\lambda = \lambda^0 - (A + B\lambda^0)\sqrt{c}, \quad (12.18)$$

где A и B — коэффициенты, учитывающие соответственно электрофоретический и релаксационный эффекты и зависящие от температуры, вязкости и диэлектрической проницаемости растворителя, а также от зарядов ионов электролита. В водных растворах электролитов на долю электрофоретического эффекта приходится около $2/3$ общего понижения электропроводности.

Уравнение (12.18) по форме аналогично эмпирическому уравнению Кольрауша (12.5) и, таким образом, дает его теоретическое обоснование. Уравнение (12.18) согласуется с опытными данными в разбавленных растворах при концентрациях до $0,01$ моль \cdot л $^{-1}$.

Если к раствору электролита приложить постоянное электрическое поле высокой напряженности (порядка 10^7 В \cdot м $^{-1}$), то ионы в растворе движутся настолько быстро, что ионная атмосфера не успевает сформироваться, в результате чего исчезают оба эффекта торможения — релаксационный и электрофоретический, и электропроводность раствора стремится к предельному значению λ^0 . Это явление называется *эффектом Вина*. В растворах слабых электролитов эффект Вина выражен значительно сильнее, что объясняется увеличением степени диссоциации слабого электролита под действием электрического поля.

Под действием переменного электрического поля достаточно высокой частоты ион не успевает сместиться на заметное расстояние от центра своей ионной атмосферы, поэтому ее симметрия сохраняется, в результате чего исчезает релаксационный эффект, что приводит к возрастанию электропроводности раствора. Это явление называется *эффектом Дебая–Фалькенхагена*. В то же время из-за наличия ионной атмосферы электрофоретический эффект сохраняется.

Кондуктометрия

Экспериментальное изучение электропроводности растворов (*кондуктометрия*) является одним из важных методов химического анализа и позволяет получать информацию о различных физико-химических характеристиках электролитов. В частности, с помощью кондуктометрии можно определять степени и константы диссоциации электролитов (см. ч. 2, примеры 12-1 и 12-2), растворимость малорастворимых солей (см. ч. 2, пример 12-3), изоэлектрические точки белков (см. ч. 2, пример 12-4) и др. Широко используют также *кондуктометрическое титрование*, в котором точки эквивалентности определяют из измерения электропроводности раствора.

Кондуктометрическое титрование

Удельная электропроводность раствора, содержащего несколько растворенных электролитов, равна сумме вкладов всех находящихся в растворе ионов:

$$\kappa = \sum \kappa_i = \sum c_i \lambda_i. \quad (12.19)$$

Поэтому если ионный состав раствора изменяется, то соответственно изменяется и его электропроводность.

На рис. 12.4 приведены кривые кондуктометрического титрования сильной, слабой и смеси сильной и слабой кислот раствором NaOH. Как видно из рисунка

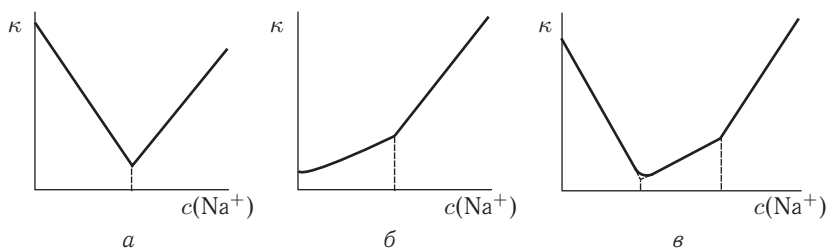


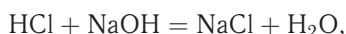
Рис. 12.4. Кривые кондуктометрического титрования соляной кислоты (а), уксусной кислоты (б) и смеси соляной и уксусной кислот (в) раствором NaOH. Точки эквивалентности отмечены пунктиром

ка, точки эквивалентности можно установить по изломам на кондуктометрических кривых. Из уравнения (12.19) следует, что наклон кривой в координатах $\kappa = f(c)$ равен

$$\frac{\Delta\kappa}{\Delta c} = \sum \lambda_i (\text{in}) - \sum \lambda_i (\text{out}), \quad (12.20)$$

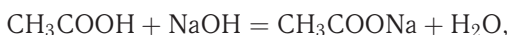
где λ_{in} и λ_{out} — соответственно подвижности ионов, поступающих в раствор и удаляемых из раствора. Пренебрегая отличием подвижностей ионов от их предельных подвижностей λ_i^0 (что справедливо для достаточно разбавленных растворов), можно оценить величину наклонов на кривых титрования.

Так, при титровании соляной кислоты раствором NaOH протекает реакция



в результате чего из раствора удаляются ионы H^+ , а в раствор поступает эквивалентное количество ионов Na^+ , подвижность которых в несколько раз ниже, поэтому электропроводность раствора уменьшается. Наклон кривой на рис. 12.4,а до точки эквивалентности равен $\lambda(\text{Na}^+) - \lambda(\text{H}^+) \approx \lambda^0(\text{Na}^+) - \lambda^0(\text{H}^+) = 50,10 - 349,8 \approx -300 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$. При достижении точки эквивалентности соляной кислоты в растворе не остается, поэтому электропроводность раствора минимальна и равна электропроводности NaCl. При дальнейшем добавлении NaOH электропроводность раствора растет за счет поступления в раствор ионов Na^+ и OH^- . Наклон кривой после точки эквивалентности равен $\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{OH}^-) \approx \lambda^0(\text{Na}^+) + \lambda^0(\text{OH}^-) = 50,10 + 349,8 \approx 400 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$.

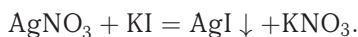
При титровании уксусной кислоты протекает реакция



в результате чего вместо слабого электролита CH_3COOH в растворе образуется эквивалентное количество сильного электролита CH_3COONa , что соответствует поступлению в раствор ионов CH_3COO^- и Na^+ . Наклон кривой на рис. 12.4,б до точки эквивалентности равен $\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda(\text{Na}^+) \approx \lambda^0(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda^0(\text{Na}^+) = 40,9 + 50,10 \approx 91 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$. Наклон кривой после точки эквивалентности равен соответствующему наклону на рис. 12.4,а.

Кондуктометрическое титрование позволяет также надежно определять концентрации сильной и слабой кислот в их смеси, что наглядно демонстрирует рис. 12.4,в.

Достоинством кондуктометрического титрования является то, что его можно использовать в окрашенных, мутных и непрозрачных растворах, в которых применение индикаторов затруднено или невозможно. Кроме того, для кондуктометрического титрования можно использовать не только реакции между кислотами и основаниями, но и другие, в результате которых изменяется ионный состав раствора и, следовательно, его электропроводность, например



§ 13. Электрохимические цепи

Электрохимические цепи — системы, состоящие из двух электродов, помещенных в раствор электролита или в два разных раствора, находящихся в контакте друг с другом. Электрохимические цепи, способные вырабатывать электрическую энергию, называют *гальваническими элементами*.

Классификация цепей

В *химических цепях* источником электрической энергии является энергия Гиббса протекающей в системе окислительно-восстановительной (токообразующей) химической реакции. Реакции окисления и восстановления (полуреакции) в гальваническом элементе протекают на разных электродах, т. е. пространственно разделены. Электрод, на котором происходит окисление, называется *анодом*; электрод, на котором происходит восстановление, — *катодом*. Электроны, образовавшиеся в процессе окисления на аноде, перемещаются по внешней цепи к катоду, на котором они участвуют в процессе восстановления. Комбинируя различные окислительно-восстановительные полуреакции, можно получить большое число гальванических элементов.

Концентрационные цепи состоят из одинаковых электродов, но различаются концентрации веществ, участвующих в окислительно-восстановительных процессах. Концентрационные цепи можно составить из электродов первого и второго рода (см. ниже классификацию электродов) с разной концентрацией растворов или из газовых электродов с разными давлениями газов.

Электрохимическая цепь называется *правильно разомкнутой*, если на ее концах находятся одинаковые металлы. На практике это обычно достигается подключением к обоим концам электрохимической цепи проводников из одного и того же металла (например, медных). Разность потенциалов на концах правильно разомкнутой цепи называется *электродвижущей силой (ЭДС)*.

Если гальванический элемент работает обратимо при постоянных температуре и давлении, то его ЭДС однозначно связана с ΔG протекающей в нем химической реакции. В этих условиях уменьшение энергии Гиббса равно полезной работе, которую может совершить система (см. § 5), т. е. электрической работе, которую может совершить гальванический элемент

$$\Delta G = -nFE, \quad (13.1)$$

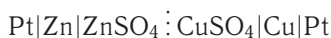
где n — число электронов, участвующих в реакции, F — постоянная Фарадея, E — ЭДС элемента.

Электрохимические цепи являются равновесными только в том случае, если они не содержат границы раздела между разными растворами (т. е. являются цепями *без переноса*) и, кроме того, если ЭДС цепи скомпенсирована разностью потенциалов от внешнего источника электрического тока. Цепи *с переносом* не являются полностью равновесными, поскольку на границе раздела двух растворов происходит диффузия катионов и анионов. В результате на границе раздела возникает *диффузионный потенциал* — дополнительная разность потенциалов, обусловленная разной скоростью переноса катионов и анионов через границу. Для приближенной оценки величины диффузионного потенциала, возникающего на границе раздела двух растворов одного и того же 1,1-зарядного электролита с разными концентрациями, справедлива частная форма *уравнения Планка–Гендерсона*:

$$E_d = \frac{RT}{F} \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (13.2)$$

где a_1 и a_2 — средние активности ионов в граничащих растворах, λ_+ и λ_- — подвижности катиона и аниона (см. § 12). В общем случае выражения для расчета диффузионного потенциала имеют более сложный вид. Точно рассчитать диффузионный потенциал невозможно, поскольку неизвестны активности отдельных ионов. Диффузионный потенциал вносит неопределенный вклад в ЭДС цепи. Для уменьшения диффузионного потенциала между растворами помещают *солевой мостик* — концентрированный раствор нейтральной соли, подвижности катиона и аниона которой приблизительно одинаковы (KCl, KNO₃, NH₄NO₃). В результате одна граница между двумя растворами заменяется двумя границами: раствор 1–солевой мостик и солевой мостик–раствор 2. Однако диффузионные потенциалы на этих границах обычно близки по величине и противоположны по знаку, поэтому их суммарный вклад в ЭДС резко уменьшается, и им можно пренебречь по сравнению с ошибкой эксперимента.

Для гальванического элемента принята следующая форма записи (на примере элемента Даниэля–Якоби):

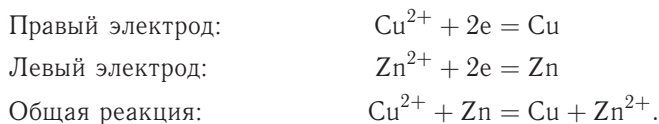


или



где сплошная вертикальная линия | обозначает границу раздела между разными фазами, пунктирная вертикальная линия : — границу между разными растворами, а двойная сплошная вертикальная линия || — солевой мостик. Гальванический элемент принято записывать так, чтобы анод находился слева.

Электродные реакции (как окислительные, так и восстановительные) обычно записывают как реакции восстановления (см. ч. 2, приложение III, табл. П-12), поэтому общая реакция в гальваническом элементе записывается как разность между реакциями, протекающими на правом и левом электродах:



ЭДС элемента равна разности потенциалов правого и левого электродов:

$$E = E_{\text{п}} - E_{\text{л}}. \quad (13.3)$$

Если ЭДС элемента положительна, то реакция (так, как она записана в элементе) протекает самопроизвольно, поскольку, согласно уравнению (13.1), для этой реакции $\Delta G < 0$. Если ЭДС элемента отрицательна, то самопроизвольно протекает обратная реакция.

Электродные потенциалы

При погружении металлического электрода в раствор, содержащий ионы этого металла, между ионами металла в растворе и металлом электрода устанавливается равновесие:



Условием равновесия является равенство электрохимических потенциалов в металле и в растворе:

$$\bar{\mu}^{(\text{м})} = \bar{\mu}^{(\text{р})}, \quad (13.4.a)$$

или

$$\mu^{(\text{м})} + z_+ F \varphi^{(\text{м})} = \mu^{(\text{р})} + z_+ F \varphi^{(\text{р})}. \quad (13.4.b)$$

Отсюда разность потенциалов на границе фаз металл–раствор (так называемый гальвани-потенциал) равна

$$\Delta \varphi_{(\text{м/р})} = \varphi^{(\text{м})} - \varphi^{(\text{р})} = \frac{\mu^{(\text{р})} - \mu^{(\text{м})}}{z_+ F}. \quad (13.5)$$

Поскольку химический потенциал металла постоянен, а химический потенциал иона в растворе выражается формулой

$$\mu^{(\text{р})} = \mu^{\circ(\text{р})} + RT \ln a_{\text{M}^{z+}}, \quad (13.6)$$

уравнение (13.5) можно записать в виде

$$\Delta \varphi_{(\text{м/р})} = \frac{\mu^{\circ(\text{р})} - \mu^{(\text{м})}}{z_+ F} + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{\text{M}^{z+}} = \Delta \varphi^{\circ}_{(\text{м/р})} + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{\text{M}^{z+}}. \quad (13.7)$$

Уравнение (13.7) представляет собой частный случай *формулы Нернста* для гальвани-потенциала. Этот гальвани-потенциал невозможно измерить экспериментально, так как невозможно измерить разность потенциалов между точками, находящимися в разных фазах. Нельзя и рассчитать его теоретически, поскольку неизвестны входящие в формулу абсолютные значения химических потенциалов.

На практике измеряют разность потенциалов исследуемого электрода и некоторого стандартного электрода сравнения. Для водных растворов в качестве электрода сравнения используют *стандартный водородный электрод* (см. ниже классификацию электродов), потенциал которого при всех температурах принят равным нулю. *Электродным потенциалом* E электрода называется ЭДС электрохимической цепи, составленной из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода. При схематическом изображении такой цепи водородный электрод записывают слева, а исследуемый электрод справа:



ЭДС такой цепи складывается из трех гальвани-потенциалов (считаем, что диффузионный потенциал устранен):

$$E = \Delta\varphi^\circ(\text{H}_2/\text{H}^+) + \Delta\varphi(\text{M}^{z+}/\text{M}) + \Delta\varphi(\text{M}/\text{Pt}). \quad (13.8)$$

Заменяя $\Delta\varphi(\text{M}^{z+}/\text{M})$ по формуле (13.7), получаем

$$E = \Delta\varphi^\circ(\text{H}_2/\text{H}^+) + \Delta\varphi(\text{M}/\text{Pt}) + \Delta\varphi^\circ(\text{M}^{z+}/\text{M}) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{M}^{z+}}}{a_{\text{M}}}. \quad (13.9)$$

В условиях, когда активности всех участников реакции, протекающей на исследуемом электроде, равны единице, а давление газа (для газовых электродов) равно 1 бар (10^5 Па), электродный потенциал называется *стандартным электродным потенциалом* E° . Согласно уравнению (13.9), он равен

$$E^\circ = \Delta\varphi^\circ(\text{H}_2/\text{H}^+) + \Delta\varphi(\text{M}/\text{Pt}) + \Delta\varphi^\circ(\text{M}^{z+}/\text{M}). \quad (13.10)$$

Подставляя соотношение (13.10) в уравнение (13.9), окончательно получаем *формулу Нернста* для электродного потенциала:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (13.11.a)$$

где a_{Ox} и a_{Red} — активности окисленной и восстановленной форм вещества, n — число электронов, участвующих в электродной реакции. При 25°C уравнение (13.11.a) можно записать в виде

$$E = E^\circ + \frac{0,0257}{n} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = E^\circ + \frac{0,0591}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}. \quad (13.11.б)$$

Используя понятие стандартного электродного потенциала и уравнения (13.1) и (13.3), получаем, что *стандартная ЭДС* гальванического элемента равна разности стандартных потенциалов

$$E^\circ = E^\circ_{\text{п}} - E^\circ_{\text{л}} \quad (13.12)$$

и связана со стандартной ΔG° протекающей в нем химической реакции:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ. \quad (13.13)$$

Помимо непосредственного экспериментального измерения, стандартные электродные потенциалы можно рассчитать по уравнению (13.13), зная стандартные значения ΔG° соответствующих химических реакций. Расчетный метод особенно полезен для определения потенциалов электродов, которые не могут быть реализованы в электрохимических цепях на практике.

Значения некоторых стандартных электродных потенциалов приведены в приложении (см. ч. 2, приложение III, табл. П-12).

ЭДС элемента и электродные потенциалы являются интенсивными свойствами. При умножении уравнения электродной реакции на постоянный коэффициент ΔG реакции и число участвующих в ней электронов изменяются в одинаковое число раз, поэтому, согласно уравнениям (13.1) и (13.6), электродные потенциалы и ЭДС элемента не изменяются.

Стандартные потенциалы электродов, содержащих ионы металла с разными степенями окисления, связаны между собой *правилом Лютера*. Например, для

ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} можно записать следующие электродные реакции и соответствующие им значения стандартных ΔG° и потенциалов:



Третья реакция является суммой первых двух, поэтому $\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ$ и, соответственно, $3E_3^\circ = E_1^\circ + 2E_2^\circ$. Если два стандартных потенциала известны, то по правилу Лютера можно рассчитать третий потенциал (см. ч. 2, пример 13-1).

Классификация электродов

Электроды классифицируют по химической природе веществ, участвующих в электродном процессе.

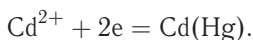
В *электродах первого рода* восстановленной формой является металл электрода, а окисленной формой — ионы этого металла (простые или комплексные). Как правило, электроды первого рода *обратимы по катиону* (т. е. их потенциал является функцией активности катиона). Примерами электродов первого рода являются электроды элемента Даниэля–Якоби:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}} = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}, \quad (13.14)$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}} = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}. \quad (13.15)$$

Если в электродных процессах участвуют чистые твердые или жидкие вещества, то их активности равны единице.

К электродам первого рода относятся *амальгамные электроды*, в которых восстановленной формой является амальгама — сплав металла с ртутью. Примером амальгамного электрода является кадмиевый электрод, используемый в элементе Вестона:



Потенциал амальгамного электрода является функцией как активности катиона в растворе, так и активности металла в амальгаме:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_{\text{Cd}(\text{Hg})}}, \quad (13.16)$$

Электроды второго рода состоят из металла, покрытого слоем его труднорастворимой соли и погруженного в раствор, содержащий анионы этой соли. Окисленной формой является труднорастворимая соль, а восстановленной — металл и анион соли. Электроды второго рода *обратимы по аниону* (т. е. их потенциал является функцией активности аниона). Примерами электродов второго рода являются следующие широко распространенные электроды сравнения:

хлорсеребряный электрод (обозначается $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$);

$$\begin{aligned}\text{электродная реакция } & \text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-, \\ E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}}a_{\text{Cl}^-}} &= E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-},\end{aligned} \quad (13.17)$$

каломельный электрод (обозначается $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$);

электродная реакция $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$,

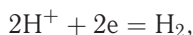
$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Hg}}^2 a_{\text{Cl}^-}^2} = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (13.18)$$

Окислительно-восстановительные, или *редокс-электроды*, состоят из инертного металла (например, платины), который не участвует в реакции, а является переносчиком электронов между окисленной и восстановленной формами вещества. Например:

$$\text{Ce}^{4+} + \text{e} = \text{Ce}^{3+}, \quad E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ce}^{4+}}}{a_{\text{Ce}^{3+}}}; \quad (13.19)$$

$$\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}, \quad E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}. \quad (13.20)$$

К окислительно-восстановительным электродам относятся *газовые электроды*. Газовый электрод состоит из инертного металла, к которому подается газ, участвующий в электродном процессе. Восстановленной формой является газ, а окисленной — ионы в растворе. Наиболее известным примером газового электрода является *водородный электрод*. Его записывают в виде: $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{H}^+$; электродная реакция:



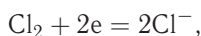
$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{f_{\text{H}_2}} = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{f_{\text{H}_2}^{1/2}}, \quad (13.21.a)$$

где f_{H_2} — фугитивность (летучесть) водорода, которую при небольших давлениях можно считать равной давлению:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}. \quad (13.21.b)$$

Таким образом, потенциал водородного электрода зависит как от активности ионов H^+ , так и от давления газообразного H_2 .

Примером газового электрода, обратимого по аниону, может служить хлорный электрод. Электродная реакция:



$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2} = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{a_{\text{Cl}^-}}. \quad (13.22)$$

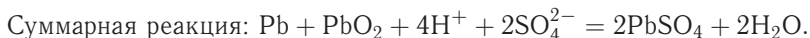
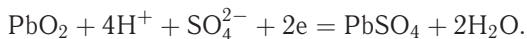
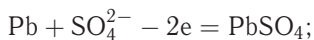
Химические источники тока

Химические источники тока подразделяются на гальванические элементы, аккумуляторы и топливные элементы. *Гальванические элементы* (первичные элементы) являются источниками тока одноразового действия, поскольку после израсходования реагентов в процессе разряда они становятся неработоспособными. *Аккумуляторы* (вторичные элементы) можно использовать многократно, так как при пропускании через них постоянного тока от внешнего источника происходит регенерация израсходованных реагентов (зарядка аккумулятора).

Такое деление нестрогое, поскольку некоторые первичные элементы также могут быть частично заряжены. Наиболее распространенным типом аккумуляторов является свинцовый аккумулятор:



Один электрод аккумулятора состоит из свинца, а другой из свинца, покрытого слоем PbO_2 . Электролитом служит 30%-й водный раствор H_2SO_4 . На электродах аккумулятора протекают следующие процессы:



При разряде аккумулятора эта реакция протекает слева направо, а при заряде — справа налево.

Топливные элементы способны непрерывно работать в течение длительного времени благодаря тому, что к электродам постоянно подводятся реагенты. В качестве окислителя в топливных элементах обычно используют кислород или воздух, а в качестве восстановителя (топлива) — обычно водород (но возможно также использование метанола, углеводородов и т. п.). Химические реакции в топливном элементе протекают на пористых угольных электродах с нанесенным катализатором (мелкодисперсная платина и др.), разделенных электролитом, природа которого определяет конкретный тип топливного элемента. Электролит может быть твердым (полимерная мембрана или пористый керамический оксид) или жидким (расплавленная фосфорная кислота или карбонаты натрия и калия, а также раствор щелочи). Жидкие электролиты часто помещают в пористую полимерную или керамическую матрицу. КПД топливных элементов может достигать 80–90%. Широкому практическому применению топливных элементов препятствует их относительно высокая стоимость.

Потенциометрия

Потенциометрия — важный метод физико-химического анализа, основанный на экспериментальном определении электродных потенциалов с помощью измерения ЭДС соответствующих электрохимических цепей. С помощью потенциометрии можно определять термодинамические характеристики токообразующих реакций, коэффициенты активности электролитов, рН растворов и т. п.

Определение термодинамических характеристик

Зная стандартную ЭДС гальванического элемента, можно рассчитать ΔG° и константу равновесия протекающей в элементе реакции:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nFE^\circ}{RT}\right). \quad (13.23)$$

Например, константа равновесия реакции, протекающей в элементе Даниэля–Якоби, равна

$$K = \exp\left(\frac{2 \cdot 96485 \cdot 1,10}{8,314 \cdot 298,15}\right) = 1,54 \cdot 10^{37}.$$

Измеряя ЭДС элемента при нескольких температурах, можно определить $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ — температурный коэффициент ЭДС, зная который, можно рассчитать ΔS и ΔH реакции, протекающей в гальваническом элементе:

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p, \quad (13.24)$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -nFE + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (13.25)$$

Определение рН

Водородный показатель (рН) определяют как отрицательный десятичный логарифм активности ионов водорода:

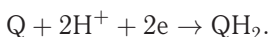
$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}. \quad (13.26)$$

Если в электродном процессе участвуют ионы водорода, то такой электрод можно использовать для определения рН раствора. В частности, для этого можно использовать водородный электрод. С учетом формулы (13.26) из уравнения (13.21.6) получаем следующее выражение для потенциала водородного электрода:

$$E = E^\circ - 0,0591\text{pH} - 0,0296 \lg p_{\text{H}_2}. \quad (13.27)$$

При постоянном давлении потенциал водородного электрода является линейной функцией рН. Измеряя потенциал водородного электрода в исследуемом растворе относительно какого-либо электрода сравнения, можно определить рН исследуемого раствора. Широко используют специальные приборы — рН-метры, шкала которых проградуирована сразу в единицах рН.

Для определения рН раствора можно также использовать *хингидронный* электрод — платиновый электрод, погруженный в насыщенный раствор хингидрона в воде. Хингидрон, $\text{Q} \cdot \text{QH}_2$, представляет собой эквимоларный комплекс хинона, $\text{Q} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, и гидрохинона, $\text{QH}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{H}_2$. Электродная реакция записывается следующим образом:



При растворении хингидрона образуется эквимоларная смесь хинона и гидрохинона, поэтому $a_{\text{Q}} \approx a_{\text{QH}_2}$, и потенциал хингидронного электрода равен

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Q}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{QH}_2}} \approx E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E^\circ - 0,0591\text{pH}, \quad (13.28)$$

т. е. является линейной функцией рН.

Наиболее часто для измерения рН используют *стеклянный электрод*, представляющий собой стеклянную трубку с тонкостенным шариком из специального стекла на конце. Внутри трубки находится раствор HCl определенной концентрации, в который погружен электрод сравнения — обычно хлорсеребряный. Потенциал стеклянного электрода линейно зависит от рН:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E^\circ - 0,0591\text{pH}. \quad (13.29)$$

Стандартный потенциал стеклянного электрода является его индивидуальной характеристикой, поэтому для определения рН стеклянный электрод предварительно калибруют с помощью буферных растворов.

Кроме стеклянного, применяют *ионоселективные электроды* — электроды, избирательно чувствительные к определенному иону. Такие электроды можно использовать для определения концентрации (активности) различных ионов после калибровки с помощью растворов с известной концентрацией (активностью).

Широко используют также *потенциометрическое титрование*, в котором точки эквивалентности определяют по изменению потенциала соответствующих измерительных электродов. Наиболее часто применяют кислотно-основное титрование, в котором с помощью стеклянного электрода измеряют рН раствора при добавлении кислоты или щелочи.

Глава IV

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

§ 14. Основные понятия и постулаты статистической термодинамики

Химическая термодинамика изучает макроскопические системы, состоящие из очень большого числа частиц. Движение отдельных частиц подчиняется законам механики — классической или квантовой. В случае макроскопических систем в поведении частиц появляются совершенно новые закономерности, во многом более простые, которые определяются статистическими принципами, основанными на законе больших чисел. Их изучает статистическая механика, которая представляет собой раздел теоретической физики.

Основная задача статистической механики может быть сформулирована следующим образом:

зная законы, управляющие движением отдельных частиц, установить законы поведения макроскопических систем.

Раздел статистической механики, использующий законы статистики для вывода термодинамических соотношений, называют *статистической термодинамикой*. Статистическая термодинамика характеризует только равновесные системы — она не описывает процесс приближения к состоянию равновесия, но позволяет выяснить, каким является это состояние. С помощью статистической термодинамики можно, в принципе, вывести уравнения состояния любой макроскопической системы и рассчитать все ее термодинамические свойства.

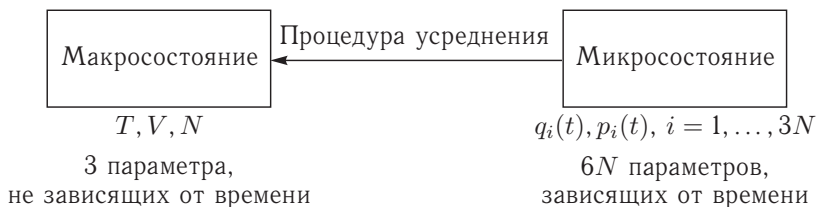
Классическая термодинамика характеризует макросостояния системы и использует для этого небольшое число переменных, например три: T , V , N — температуру, объем и число частиц. Если система находится в равновесном состоянии, то ее макроскопические параметры постоянны, тогда как все микроскопические переменные изменяются со временем. Это означает, что каждому макросостоянию соответствует несколько (на самом деле, бесконечно много) микросостояний.

Основная идея статистической термодинамики состоит в следующем:

если макросостоянию соответствует несколько микросостояний, то каждое из них вносит в макросостояние свой вклад.

Тогда свойства макросостояния можно рассчитать как среднее по всем микросостояниям, суммируя их вклады с учетом статистического веса. Таким образом, любой переход от микроскопического описания к макроскопическому включает процедуру *статистического усреднения*. Как мы увидим позже,

в статистической термодинамике используют усреднения двух видов — по времени и по фазовому пространству. Обе эти процедуры при соблюдении ряда условий оказываются совершенно эквивалентны друг другу.



Распределения

Напомним некоторые понятия математической статистики, которые будут использованы в дальнейшем. В первую очередь, это распределения. Они характеризуют вероятность того, что некоторая физическая величина принимает определенные значения, и в зависимости от характера этой величины, бывают двух типов — дискретные и непрерывные.

В первом случае переменная x может иметь только дискретные значения x_i , где индекс i принимает только целые значения, например $i = 1, 2, \dots, N$. Распределение характеризуется набором вероятностей p_i , с которыми x принимает значения x_i .

Вероятности p_i удовлетворяют двум естественным условиям:

- 1) $p_i \geq 0$ (вероятность — неотрицательная величина);
- 2) $\sum_i p_i = 1$ (суммарная вероятность равна 1).

Среднее значение величины x или любой функции от нее $f(x)$ определяется суммированием по всем значениям x_i с учетом их вероятностей:

$$\langle x \rangle = \sum_i x_i p_i,$$

$$\langle f \rangle = \sum_i f(x_i) p_i = \sum_i f_i p_i.$$

Во втором случае величина x принимает непрерывный ряд значений в некотором интервале, а распределение характеризуется плотностью вероятности $\rho(x)$.¹⁾ Вероятность того, что переменная примет значение от x до $x + dx$, равна $\rho(x)dx$. Как и вероятности в дискретном распределении, плотность вероятности в непрерывном распределении обладает двумя основными свойствами:

- 1) $\rho(x) \geq 0$ (вероятность — неотрицательная величина);
- 2) $\int \rho(x)dx = 1$ (нормировка на единицу).

Среднее значение величины x или функции $f(x)$ по этому распределению определяется интегрированием по всей области изменения x с учетом плотности вероятности:

$$\langle x \rangle = \int x \rho(x) dx,$$

$$\langle f \rangle = \int f(x) \rho(x) dx.$$

¹⁾ Величина x может быть многомерной, тогда ρ будет функцией нескольких переменных.

Дискретные и непрерывные распределения очень похожи и во многих случаях могут быть сведены друг к другу. Так, если дискретная величина принимает ряд очень близких значений, то с хорошим приближением ее можно считать непрерывной. И напротив, если непрерывная величина измеряется с конечной точностью, то результаты этих измерений можно описывать дискретным распределением. Математически переход между дискретным и непрерывным распределениями означает замену суммирования интегрированием и обратно:

$$\sum_i \Leftrightarrow \int dx$$

В дальнейшем мы будем рассматривать два основных типа распределений — по энергии и по фазовому пространству.

Фазовое пространство

В классической механике микроскопическое состояние системы из N частиц однозначно определяется $3N$ обобщенными координатами q_1, q_2, \dots, q_{3N} и $3N$ обобщенными импульсами p_1, p_2, \dots, p_{3N} . Этот набор переменных обозначают (p, q) . Координаты и импульсы меняются с течением времени. Их зависимость от времени описывается *уравнениями движения Гамильтона*

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H(p, q)}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H(p, q)}{\partial q_i}, \quad i = 1, 2, \dots, 3N, \quad (14.1)$$

где $H(p, q)$ — *гамильтониан* системы, который для системы из N точечных частиц массы m имеет вид

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + V(q_1, q_2, \dots, q_{3N}). \quad (14.2)$$

Первое слагаемое описывает полную кинетическую энергию частиц, второе — потенциальную энергию их взаимодействия. Система из $6N$ дифференциальных уравнений при заданных начальных условиях полностью определяет динамику частиц. В изолированной системе гамильтониан не зависит явно от времени, и полная энергия системы E при движении сохраняется:

$$H(p(t), q(t)) = E.$$

Дж. Гиббс предложил рассматривать микросостояния системы в $6N$ -мерном *фазовом пространстве* (Γ -пространстве) координат и импульсов (p, q) . Гиперповерхность размерности $(6N - 1)$, описываемую уравнением $H(p, q) = E$, называют *энергетической поверхностью*. Объем, ограниченный энергетической поверхностью, называют *фазовым объемом* $\Gamma(E)$:

$$\Gamma(E) = \iint_{H(p, q) \leq E} d\Gamma, \quad (14.3)$$

где $d\Gamma$ — элемент объема фазового пространства: $d\Gamma = d^{3N}p d^{3N}q = \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i$ (см. ч. 2, пример 14-1).

С течением времени микросостояние системы изменяется: изображающая точка в соответствии с уравнениями (14.1) движется в фазовом пространстве по кривой (*фазовой траектории*), которая лежит на энергетической поверхности. Различные фазовые траектории не пересекаются, т. е. каждая точка лежит только на одной кривой. Это следует из того факта, что начальные условия однозначно определяют каждую траекторию. В зависимости от того, располагаются фазовые траектории в конечной или неограниченной областях фазового пространства, различают финитное и инфинитное движение (рис. 14.1).



Рис. 14.1. Фазовые траектории при инфинитном (а) и финитном (б) движении

Каждая точка фазовой траектории вносит свой вклад в термодинамические (т. е. макроскопические) свойства системы. Учесть этот вклад можно с помощью усреднения по времени. Если имеется функция координат и импульсов $f(p, q)$, то ее среднее значение за промежуток времени t определяется следующим образом:

$$\langle f \rangle_t = \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} f(p(t), q(t)) dt,$$

где t_0 — начальный момент времени. Разумеется, эта величина зависит как от t , так и от t_0 . Однако если промежуток времени намного превышает время релаксации к равновесному состоянию, то это среднее не зависит от начала отсчета времени и представляет собой равновесное значение свойства f :

$$\langle f \rangle_\infty = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle f \rangle_t. \quad (14.4)$$

Статистические ансамбли. Общие свойства

Понятие «ансамбль» ввел основоположник статистической термодинамики Дж. У. Гиббс. Вместо того чтобы описывать одну систему, микросостояния которой изменяются во времени, он предложил рассмотреть совокупность таких систем, не зависящих от времени.

Ансамбль — это бесконечный набор идентичных систем, находящихся во всех возможных микросостояниях, соответствующих одному макросостоянию.

Каждая система ансамбля — это одно микросостояние, т. е. одна точка в фазовом пространстве. Весь ансамбль в целом занимает в фазовом пространстве некоторую область, форма которой зависит от свойств изучаемой системы и типа ансамбля.

Идея Гиббса состояла в следующем: в термодинамике нет времени, поэтому термодинамические свойства системы определяются всей фазовой траекторией, взятой в течение очень большого, практически бесконечного промежутка времени (см. выражение (14.4)). Однако из математики известно, что за очень большое время фазовая траектория посетит все доступные ей на энергетической поверхности области фазового пространства; более того, она достаточно равномерно эти области заполнит (рис. 14.2). Это свойство называют *эргодичностью*, оно выполняется для всех изучаемых термодинамикой систем.

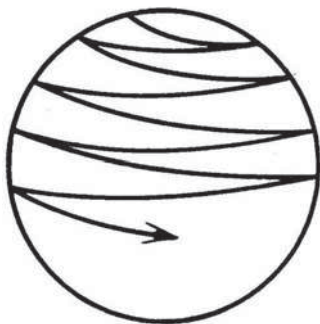


Рис. 14.2. Фазовая траектория равномерно заполняет все доступные ей участки фазового пространства

Поэтому для расчета среднего значения физической величины можно взять все точки фазового пространства, соответствующие данному макросостоянию, и каждой из них сопоставить некоторую вероятность, т. е. ввести *функцию распределения в фазовом пространстве* $\rho(p, q, t)$.

Смысл функции распределения состоит в том, что она определяет статистический вес каждого микросостояния в макросостоянии.

Функция распределения представляет собой плотность вероятности: число $\rho(p, q, t)dpdq$ — это вероятность того, что система ансамбля в момент времени t находится в фазовом пространстве в элементе объема $d^{3N}pd^{3N}q$ вблизи точки (p, q) .

Любая функция распределения удовлетворяет следующим условиям:

а) нормировка:

$$\int \rho(p, q, t)d\Gamma = 1; \quad (14.5)$$

б) положительная определенность:

$$\rho(p, q, t) \geq 0. \quad (14.6)$$

Конкретный вид функции распределения зависит от свойств изучаемой системы (типа ансамбля) — см. далее.

Многие термодинамические свойства системы можно определить как *среднее значение* функций координат и импульсов $f(p, q)$ по ансамблю:

$$\langle f \rangle = \int f(p, q)\rho(p, q, t)d\Gamma. \quad (14.7)$$

Например, внутренняя энергия — это среднее значение функции Гамильтона $H(p, q)$:

$$U = \int \int H(p, q)\rho(p, q, t)d\Gamma.$$

Существование функции распределения, с помощью которой можно вычислить термодинамические функции, составляет суть *основного постулата классической статистической механики*:

Постулат 1. *Макроскопическое состояние системы полностью задается функцией распределения в фазовом пространстве (p, q) , которая удовлетворяет условиям (14.5) и (14.6).*

Практическая ценность функций распределения для термодинамики определяется другим постулатом.

Постулат 2. *В эргодических системах для любой функции координат и импульсов среднее по времени (14.4) равно среднему по фазовому пространству (14.7).*

Это утверждение строго доказано математиками для нескольких модельных систем, а практически оно выполняется с очень высокой точностью для почти всех систем, которые изучает термодинамика.

Для того чтобы рассчитать свойства конкретной термодинамической системы, нужно знать явный вид функции распределения. Его можно найти, используя постулаты статистической механики и общие свойства функций распределения. Важнейшее из таких свойств описывается **теоремой Лиувилля**:

полная производная функции распределения по времени равна 0:

$$\frac{d\rho(p(t), q(t), t)}{dt} = 0. \quad (14.8)$$

Доказательство. Из всего объема, занимаемого ансамблем в фазовом пространстве, выберем некоторый произвольный объем V , ограниченный площадью S . Число систем N_V в этом объеме равно:

$$N_V = N \int_V \rho(p, q, t) d\Gamma,$$

где N — общее число систем в ансамбле, которое является постоянным. С течением времени точки, соответствующие системам ансамбля, движутся по фазовым траекториям, и некоторые из них могут покинуть объем V или, наоборот, попасть в него. Однако общее число систем постоянно, поэтому изменение числа систем внутри объема V равно числу систем, пересекших по фазовым траекториям поверхность S :

$$\frac{dN_V}{dt} = -N \int_S \rho(p, q, t) \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} dS,$$

где \mathbf{n} — единичный вектор, перпендикулярный поверхности S , а \mathbf{u} — $6N$ -мерный вектор, составленный из производных импульсов и координат по времени: $\mathbf{u} = (\dot{p}_1, \dots, \dot{p}_{3N}, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_{3N})$. Левую часть этого выражения можно найти, продифференцировав выражение для N_V по времени, а интеграл по поверхности, по теореме Стокса, преобразуется в интеграл по фазовому объему:

$$N \int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} d\Gamma = -N \int_V \text{grad}(\rho \mathbf{u}) d\Gamma.$$

Это тождество выполняется для любого объема V , поэтому подынтегральные выражения в левой и правой частях равны:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\text{grad}(\rho \mathbf{u}).$$

Запишем градиент в явном виде:

$$\text{grad}(\rho \mathbf{u}) = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) + \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) \right] = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right] + \sum_{i=1}^{3N} \rho \left[\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \right].$$

Последнее слагаемое тождественно равно 0 в силу уравнений Гамильтона (14.1). Из последних двух формул следует уравнение для функции распределения:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right] = 0. \quad (14.9)$$

Левая часть представляет собой полную производную по времени $\frac{d\rho}{dt}$, что и требовалось доказать. Таким образом, в основе теоремы Лиувилля — уравнения движения Гамильтона и постоянство числа систем в статистическом ансамбле.

Теорема Лиувилля имеет наглядную интерпретацию: при движении точек ансамбля по фазовым траекториям их плотность остается постоянной, т. е. ансамбль в фазовом пространстве ведет себя как несжимаемая жидкость. В частности, область, занимаемая ансамблем в фазовом пространстве, с течением времени изменяется по форме, но ее объем остается постоянным (рис. 14.3).

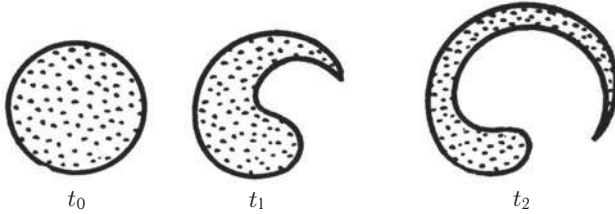


Рис. 14.3. Объем занятого ансамблем фазового пространства — один и тот же в моменты времени t_0 , t_1 , t_2

Используя уравнения движения, теорему Лиувилля записывают в форме

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\}, \quad (14.10)$$

где $\{H, \rho\}$ — скобки Пуассона:

$$\{H, \rho\} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \right).$$

Далее мы будем рассматривать только равновесные системы и равновесные ансамбли, у которых функция распределения не зависит явно от времени:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (14.11)$$

т. е. $\rho = \rho(p, q)$. Если и гамильтониан системы не зависит явно от времени, то любая функция гамильтониана будет автоматически удовлетворять уравнению Лиувилля (14.10):

$$\rho(p, q) = \rho(H(p, q)). \quad (14.12)$$

Таким образом, теорема Лиувилля задает общий вид функций распределения равновесных макроскопических систем. Конкретный вид функции $\rho(H)$ определяется типом ансамбля.

Основные типы статистических ансамблей

1) *Микроканонический ансамбль*. С фундаментальной точки зрения наиболее общим является ансамбль, который описывает изолированные системы, подчиняющиеся закону сохранения энергии. Такой ансамбль называют *микроканоническим*. Он характеризуется переменными E (энергия), V (объем), N (число частиц). В микроканоническом ансамбле все системы (состояния) равновероятны — это считается постулатом.

Постулат 3 (постулат равной априорной вероятности). *Все микросостояния, соответствующие заданной энергии E изолированной системы, равновероятны.*

Согласно этому постулату, функция распределения микроканонического ансамбля — величина постоянная:

$$\rho(p, q) = \begin{cases} \frac{1}{g(E)}, & \text{если } H(p, q) = E \\ 0, & \text{если } H(p, q) \neq E \end{cases} \quad (14.13)$$

Здесь $g(E)$ — число систем в микроканоническом ансамбле с энергией E . Выражение (14.13) можно представить в эквивалентном виде с помощью *дельта-функции* Дирака: ¹⁾

$$\rho(p, q) = \text{const} \cdot \delta[E - H(p, q)].$$

Для расчета константы используем условие нормировки (14.5):

$$\text{const} = \frac{1}{\int \delta[E - H(p, q)] d\Gamma}.$$

Подынтегральное выражение отлично от 0 только на энергетической поверхности $H(p, q) = E$. Используя свойства дельта-функции, можно показать, что интеграл равен

$$\int \delta[E - H(p, q)] d\Gamma = g(E), \quad (14.14)$$

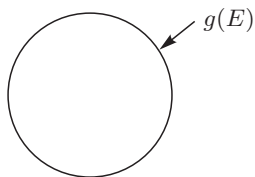


Рис. 14.4. Энергетическая поверхность $H(p, q) = E$ в $6N$ -мерном фазовом пространстве. Площадь поверхности $g(E)$ равна плотности энергетических состояний

где $g(E)$ — площадь энергетической поверхности (рис. 14.4). По физическому смыслу это плотность распределения энергетических состояний: $g(E)dE$ равно числу энергетических состояний в интервале энергий от E до $E + dE$.

Таким образом, функция распределения микроканонического ансамбля имеет вид

$$\rho(p, q) = \frac{1}{g(E)} \delta[E - H(p, q)] \quad (14.15)$$

¹⁾ Определение и свойства этой функции см. в Приложении IV (ч. 2).

2) *Канонический ансамбль* описывает системы, находящиеся в тепловом равновесии с окружающей средой. У таких систем энергия уже не является постоянной. Тепловое равновесие характеризуется температурой. Поэтому для характеристики канонического ансамбля вместо энергии используют температуру T . Две другие независимые переменные такие же, как и в микроканоническом ансамбле: объем V и число частиц N .

Функция распределения канонического ансамбля зависит от температуры. Чтобы понять природу этой зависимости, рассмотрим равновесную систему S , погруженную в большой термостат, размер которого велик по сравнению с самой системой. Будем считать, что система вместе со средой образуют микроканонический ансамбль (рис. 14.5).

Обозначим энергию системы E , полную энергию вместе с термостатом $E_{\text{полн}}$, тогда энергия термостата $E_{\text{полн}} - E$. Пусть g_s и g_b обозначают число энергетических состояний системы и термостата соответственно. Тогда общее число микросостояний, соответствующих заданной энергии системы E , равно: $g_s(E)g_b(E_{\text{полн}} - E)$, а полное число всех микросостояний ансамбля «система + термостат» получается интегрированием этой величины по всем возможным энергиям системы:



Рис. 14.5. Канонический ансамбль, «погруженный» в микроканонический

$$g_{\text{полн}} = \int g_s(E)g_b(E_{\text{полн}} - E)dE.$$

Согласно постулату о равных вероятностях, вероятность того, что система будет иметь энергию E , равна доле соответствующих микросостояний от общего числа микросостояний:

$$\rho(E) = \frac{g_s(E)g_b(E_{\text{полн}} - E)}{g_{\text{полн}}}.$$

Как мы увидим далее, в § 15, в статистической термодинамике особую роль играет логарифм числа состояний. Воспользуемся тем, что система намного меньше окружающего ее термостата, поэтому $E \ll E_{\text{полн}}$, и разложим логарифм числа состояний термостата в ряд вблизи $E_{\text{полн}}$, причем ограничимся линейным членом разложения:

$$\ln g_b(E_{\text{полн}} - E) = \ln g_b(E_{\text{полн}}) - \frac{\partial \ln g_b}{\partial E} \Big|_{E_{\text{полн}}} E = \text{const} - \beta E.$$

Производную от логарифма числа состояний при $E_{\text{полн}}$ мы обозначили β . Далее, используя формулу Больцмана, мы покажем, что $\beta = 1/(kT)$, где $k = 1,38 \times 10^{-23}$ Дж · К⁻¹ — постоянная Больцмана, T — температура, характеризующая тепловое равновесие между системой и термостатом. Комбинируя последние две формулы, находим *распределение по энергии в каноническом ансамбле*:

$$\rho(E) = Cg(E) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (14.16)$$

где мы убрали индекс «s» у числа состояний. Постоянная C определяется условием нормировки функции распределения.

В фазовом пространстве (p, q) функция распределения канонического ансамбля имеет вид

$$\rho(p, q) = \text{const} \cdot \exp \left[-\frac{H(p, q)}{kT} \right], \quad (14.17)$$

где значение константы также находится из условия нормировки.

3) *Большой канонический ансамбль* используют для описания открытых систем, находящихся в тепловом равновесии и способных обмениваться веществом с окружающей средой. Тепловое равновесие характеризуется температурой T , а равновесие по числу частиц — химическим потенциалом μ . Поэтому функция распределения зависит от температуры и химического потенциала. Приведем без вывода явное выражение для функции распределения:

$$\rho(p, q, N) = \text{const} \cdot \exp \left[-\frac{\mu N + PV + H(p, q)}{kT} \right], \quad (14.18)$$

где P — давление, V — объем. Большой канонический ансамбль используют для вывода уравнений состояния квантовых идеальных газов, а также в статистической термодинамике магнитных систем и фазовых переходов. Все это выходит за рамки нашего изложения.

В статистической теории доказывается, что для систем с большим числом частиц ($\sim 10^{23}$) все три типа ансамблей эквивалентны друг другу. Например, относительные флуктуации энергии в каноническом ансамбле пропорциональны $1/\sqrt{N}$, поэтому огромное большинство систем в каноническом ансамбле имеют одну и ту же энергию (равную средней энергии), как и в микроканоническом ансамбле (см. § 15). Это означает, что функция распределения по энергии (14.16) имеет очень резкий максимум при энергии, равной средней энергии канонического ансамбля (рис. 14.6). Это связано с тем, что функция $\rho(E)$ является произведением двух функций, одна из которых очень быстро растет, а другая — резко убывает. С ростом энергии увеличивается плотность микросостояний $g(E)$, но экспоненциально уменьшается их вероятность $\exp(-E/kT)$.

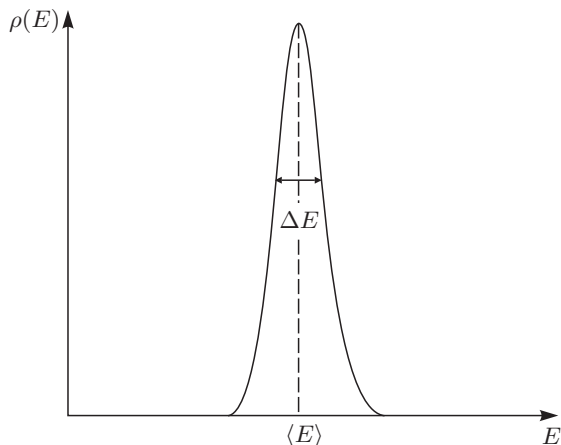


Рис. 14.6. Распределение по энергии $\rho(E) = g(E) \exp \left(-\frac{E}{kT} \right)$ в каноническом ансамбле. $\langle E \rangle$ — средняя энергия ансамбля, ΔE — среднее квадратичное отклонение энергии от $\langle E \rangle$

Использование любого ансамбля при вычислении термодинамических свойств приводит к одним и тем же результатам, поэтому выбор того или иного подхода для описания термодинамической системы диктуется только удобством математического расчета термодинамических функций через функции распределения. В большинстве случаев наиболее удобным является канонический ансамбль.

Распределение Максвелла по скоростям

Частным случаем канонического распределения (14.17) является *распределение Максвелла* по скоростям, которое справедливо для газов. Рассмотрим газ (не обязательно идеальный), состоящий из N частиц массой m . Гамильтониан этой системы имеет вид

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + V(q_1, \dots, q_{3N}). \quad (14.19)$$

Если нас интересует только распределение по импульсам (скоростям), то полную функцию распределения (14.17) можно проинтегрировать по всем координатам:

$$\rho(p) = \int \rho(p, q) d^{3N}q.$$

Для гамильтониана (14.19) и канонического распределения (14.17) получим:

$$\rho(p) \sim \exp\left(-\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}\right) \int \exp\left(-\frac{V(q_1, \dots, q_{3N})}{kT}\right) d^{3N}q = \exp\left(-\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}\right) f(T),$$

где $f(T)$ — некоторая функция, форма которой не влияет на распределение по импульсам (для идеального газа эта функция — константа). Полученная функция распределения разбивается на произведение одномерных функций распределения по проекциям полного импульса:

$$\rho(p) = \prod_{i=1}^{3N} \rho(p_i),$$

$$\rho(p_i) \sim \exp\left(-\frac{p_i^2}{2mkT}\right).$$

Одномерное распределение Максвелла записывают для проекций скорости, например $v_x = p_x/m$:

$$\rho(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right). \quad (14.20)$$

Это распределение имеет гауссову форму (рис. 14.7) и нормировано на единицу: $\int_{-\infty}^{\infty} \rho(v_x) dv_x = 1$. Выражение $\rho(v_x) dv_x$ описывает вероятность того, что проекция скорости молекулы на ось x имеет значение в интервале от v_x до $v_x + dv_x$.

Обычно интересуются не проекциями, а абсолютным значением скорости. Для этого перемножают функции распределения по всем трем координатам,

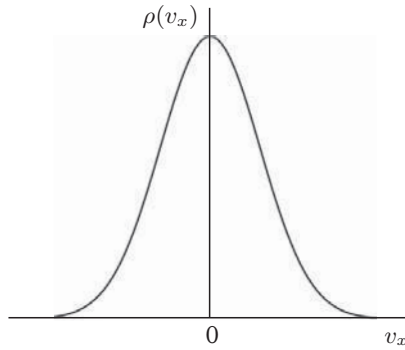


Рис. 14.7. Одномерное распределение Максвелла по проекции скорости

переходят от декартовых координат к сферическим: $dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi$ и интегрируют по углам. В результате остается одномерное распределение молекул по модулю скорости:

$$\rho(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left[-\frac{mv^2}{2kT} \right]. \quad (14.21)$$

Выражение $\rho(v)dv$ описывает вероятность того, что молекула имеет абсолютное значение скорости в интервале от v до $v + dv$. Графики функции $\rho(v)$ при различных значениях температуры и массы молекул приведены на рис. 14.8.

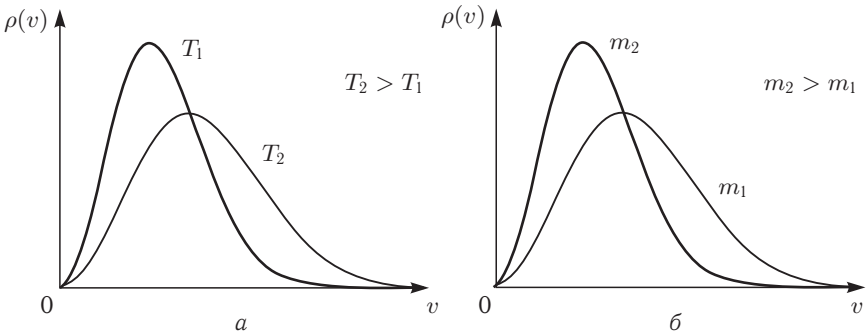


Рис. 14.8. Функции распределения Максвелла по модулю скорости: при одной и той же массе и разных температурах (а); при разных массах и одной и той же температуре (б)

Скорость, соответствующую максимуму функции (14.21), называют наиболее вероятной скоростью молекул (рис. 14.9):

$$v_{\max} = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2}.$$

Распределение (14.21) несимметричное, поэтому средняя скорость

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \rho(v) dv = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (14.22)$$

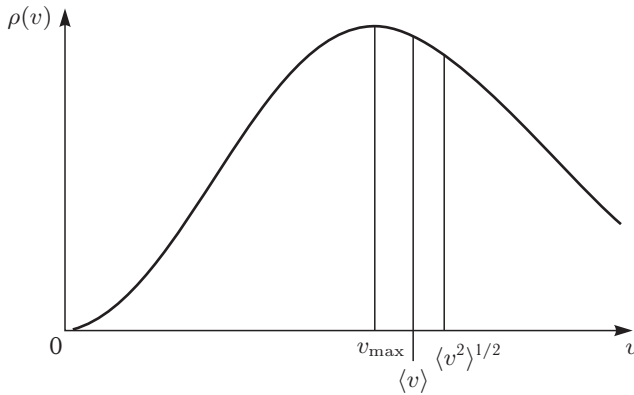


Рис. 14.9. Наиболее вероятная, средняя и среднеквадратичная скорости

отличается от наиболее вероятной. Наряду с этими величинами используют также понятие среднеквадратичной скорости:

$$\langle v^2 \rangle^{1/2} = \left(\int_0^\infty v^2 \rho(v) dv \right)^{1/2} = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2},$$

которая характеризует среднюю кинетическую энергию молекул:

$$\langle E_{\text{кин}} \rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT.$$

Распределение Больцмана

Другой способ усреднения по микросостояниям принадлежит Л. Больцману. В методе ячеек Больцмана все доступное системе фазовое пространство (p, q) разбивают на ячейки, размер которых достаточно велик, чтобы в них находилось значительное число молекул, но мал по сравнению с общим фазовым объемом. Каждая ячейка характеризуется энергией и числом молекул в ней. Каждое разбиение на ячейки соответствует определенному макросостоянию, а конкретное распределение молекул по этим ячейкам — микросостоянию. Пусть фазовое пространство разбито на n ячеек, а система состоит из N частиц, тогда число распределений частиц по ячейкам равно

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!}, \quad (14.23)$$

где N_j — число частиц в j -й ячейке. Частицы считаются различимыми. Таким образом, W — это общее число микросостояний, которое соответствует данному макросостоянию. Это число называют *термодинамической вероятностью*.

В соответствии с одним из постулатов статистической механики (постулат 3), все микросостояния равновероятны, поэтому вероятность нахождения системы в конкретном микросостоянии равна

$$p = \frac{1}{W}. \quad (14.24)$$

Для того чтобы с помощью термодинамической вероятности описать равновесные свойства системы, используют еще один постулат, который выражает важнейшую идею статистической термодинамики:

Постулат 4. Равновесное состояние системы имеет максимальную термодинамическую вероятность.

Используем этот постулат для вывода равновесного распределения частиц по энергиям — *распределения Больцмана*. Рассмотрим изолированную систему, состоящую из N одинаковых молекул в объеме V . Каждая молекула находится на одном из энергетических уровней E_i . Общая энергия системы E и число частиц в ней N постоянны (это соответствует микроканоническому ансамблю Гиббса). Найдем, при каком распределении молекул по уровням N_i термодинамическая вероятность будет максимальна.

Пусть на i -м уровне находится N_i молекул. Термодинамическая вероятность такого распределения описывается формулой (14.23). Используя формулу Стирлинга $\ln x! \sim x \ln x - x$, найдем логарифм термодинамической вероятности:

$$\ln W = N \ln N - \sum_{i=1}^n N_i \ln N_i.$$

Максимум этой функции при дополнительных условиях

$$\begin{aligned} N &= \sum_{i=1}^n N_i, \\ E &= \sum_{i=1}^n N_i E_i \end{aligned}$$

находится методом неопределенных множителей Лагранжа. Функция $\ln W$ имеет максимум, а N и E — константы, поэтому их дифференциалы равны 0:

$$\begin{aligned} d \ln W &= - \sum_{i=1}^n (\ln N_i + 1) dN_i = 0, \\ dN &= \sum_{i=1}^n dN_i = 0, \\ dE &= \sum_{i=1}^n E_i dN_i = 0. \end{aligned}$$

Чтобы учесть условия постоянства энергии и числа частиц, умножим второе и третье уравнения на неопределенные множители α и β , сложим их и вычтем первое уравнение:

$$\sum_{i=1}^n (\ln N_i + 1 + \alpha + \beta E_i) dN_i = 0$$

Теперь дифференциалы dN_i — независимые величины, поэтому коэффициент при каждом из них должен быть равен 0:

$$\begin{aligned} \ln N_i + 1 + \alpha + \beta E_i &= 0, \\ N_i &= \frac{1}{\exp(1 + \alpha + \beta E_i)}. \end{aligned}$$

Подставляя это выражение в условие постоянства числа частиц, исключаем коэффициент α :

$$N_i = N \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_{i=1}^n \exp(-\beta E_i)}.$$

Данная формула решает поставленную задачу. Физический смысл параметра β — такой же, как и для канонического ансамбля. Этот параметр описывает тепловое равновесие и пропорционален обратной температуре (см. § 15):

$$\beta = \frac{1}{kT}. \quad (14.25)$$

Для доказательства соотношения (14.25) нам придется забежать вперед и использовать формулу Больцмана (15.1). Подставим в (15.1) термодинамическую вероятность (14.23) и преобразуем логарифм факториала по формуле Стирлинга:

$$\frac{S}{k} = \ln \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!} = N \ln N - \sum_{i=1}^n N_i \ln N_i.$$

Подставим в это выражение найденные выше равновесные значения N_i , обозначив для простоты $\sum_{i=1}^n \exp(-\beta E_i) = Z$:

$$\frac{S}{k} = N \ln N - \sum_{i=1}^n N_i (\ln N - \beta E_i - \ln Z) = \beta \sum_{i=1}^n N_i E_i + N \ln Z = \beta E + N \ln Z,$$

где E — полная энергия системы. Найдем дифференциал этого выражения, считая параметр β переменной величиной:

$$\frac{1}{k} dS = \beta dE + E d\beta + N d \ln Z = \beta dE + E d\beta + \frac{N}{Z} dZ.$$

Подставим сюда принятое нами определение величины Z :

$$\begin{aligned} \frac{1}{k} dS &= \beta dE + E d\beta + \frac{N}{Z} \sum_{i=1}^n (-E_i \exp(-\beta E_i)) d\beta = \\ &= \beta dE + E d\beta + \underbrace{\sum_{i=1}^n (-N_i E_i) d\beta}_{\equiv 0} = \beta dE. \end{aligned}$$

Далее находим производную энтропии по энергии, которая, согласно фундаментальному уравнению Гиббса, равна обратной температуре:

$$\frac{dS}{dE} = \beta k = \frac{1}{T}.$$

Отсюда непосредственно следует формула (14.25).

Окончательно получаем:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)} \quad (14.26)$$

(N — общее число частиц). Распределение (14.26) частиц по уровням энергии называют *распределением Больцмана*, а его числитель — *больцмановским фактором* (множителем). Иногда это распределение записывают в другом виде: если существует несколько уровней с одинаковой энергией E_i , то их объединяют в одну группу путем суммирования больцмановских множителей:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}, \quad (14.27)$$

где g_i — *вырожденность* энергетического состояния, т. е. число уровней с одной и той же энергией E_i (сравните это выражение с непрерывным распределением по энергии (14.16)!), а суммирование происходит по группам уровней.

Многие макроскопические параметры системы, находящейся в тепловом равновесии с окружающей средой, можно вычислить с помощью распределения Больцмана. Например, средняя энергия определяется как среднее по уровням энергии с учетом их статистических весов:

$$\langle E \rangle = \sum_i E_i \frac{N_i}{N} = \frac{\sum_i E_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}. \quad (14.28)$$

Квантовая статистическая термодинамика

Квантовое описание равновесных систем, состоящих из большого числа частиц, во многих смыслах принципиально отличается от классического. В первую очередь, это связано с тем, что в квантовой механике имеется дополнительная процедура усреднения: в каждом микросостоянии любая физическая величина характеризуется средним значением оператора, соответствующего этой величине. Во-вторых, меняется структура фазового пространства. Оно не является непрерывным, как в классической механике, а разбивается на ячейки объемом h^{3N} . Все точки внутри такой ячейки, согласно принципу неопределенности, соответствуют одному и тому же квантовому состоянию.

В то же время многие классические величины имеют квантовые аналоги. Так, аналогом функции Гамильтона $H(p, q)$ служит оператор Гамильтона \hat{H} , а вместо функции распределения используют оператор матрицы плотности $\hat{\rho}$. Макроскопическое состояние квантовой системы полностью определяется этим оператором. При замене классической функции распределения $\rho(p, q)$ матрицей плотности $\hat{\rho}$ вместо интегрирования по фазовому пространству используют суммирование по некоторому квантовомеханическому базису:

$$\frac{1}{N!h^{3N}} \iint dp dq \rightarrow \sum_n. \quad (14.29)$$

Множитель перед интегралом учитывает квантовые эффекты: неразличимость частиц и принцип неопределенности.

Матрица плотности любой системы обладает следующими свойствами, аналогичными свойствам классической функции распределения:

а) нормировка:

$$\text{Tr } \rho = \sum_n \langle n | \rho | n \rangle = 1; \quad (14.30)$$

б) положительная определенность:

$$\langle n | \rho | n \rangle \geq 0. \quad (14.31)$$

Многие макроскопические свойства квантовой системы можно определить как среднее от произведения соответствующего оператора на матрицу плотности:

$$\langle f \rangle = \text{Tr}(\rho f). \quad (14.32)$$

Зависимость от времени произвольной матрицы плотности описывается *уравнением Лиувилля–фон Неймана*:

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = \mathbf{H}\rho - \rho\mathbf{H}. \quad (14.33)$$

Для равновесных систем матрица плотности не зависит явно от времени и является функцией гамильтониана, явный вид которой зависит от типа ансамбля. Матрица плотности канонического ансамбля:

$$\rho = \text{const} \cdot \exp \left[-\frac{\mathbf{H}}{kT} \right]. \quad (14.34)$$

Диагональные элементы матрицы плотности равны вероятности того, что система находится в i -м энергетическом состоянии и имеет энергию E_i :

$$\rho_i = \text{const} \cdot \exp \left(-\frac{E_i}{kT} \right). \quad (14.35)$$

Это выражение совпадает с классическим распределением Больцмана (14.26).

§ 15. Общие соотношения между статистическими и термодинамическими функциями

Согласно основной идее статистической термодинамики, существует связь между функцией распределения равновесной системы и ее термодинамическими свойствами. Эта связь нагляднее всего проявляется в методе ячеек Больцмана. Равновесное состояние имеет максимальную термодинамическую вероятность (см. постулат 4); в то же время, согласно 2-му закону, оно характеризуется максимальной энтропией, следовательно, энтропию можно рассматривать как монотонно возрастающую функцию термодинамической вероятности:

$$S = f(W).$$

Для определения явного вида этой функции рассмотрим равновесную систему, состоящую из двух независимых подсистем. Общая термодинамическая вероятность равна произведению вероятностей, а полная энтропия — сумме энтропий отдельных подсистем:

$$W = W_1 \cdot W_2, \quad S = S_1 + S_2,$$

отсюда следует, что энтропия пропорциональна натуральному логарифму термодинамической вероятности:

$$S = k \cdot \ln W. \quad (15.1)$$

Эту формулу называют *формулой Больцмана*. Значение коэффициента k можно найти, рассмотрев изотермическое расширение идеального газа. Термодинамическая вероятность системы, состоящей из N молекул газа в объеме V , пропорциональна N -й степени объема:

$$W \sim V^N.$$

При расширении газа от объема V_1 до объема V_2 изменение энтропии составит

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln(V_2^N) - k \ln(V_1^N) = Nk \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

С другой стороны, из второго закона термодинамики следует, что при расширении одного моля идеального газа изменение энтропии равно

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Сравнивая статистическую и термодинамическую энтропию, находим:

$$k = \frac{R}{N_A}. \quad (15.2)$$

Коэффициент пропорциональности в формуле (15.1) — *постоянная Больцмана*.

Формула Больцмана позволяет объяснить существование *остаточной энтропии* (см. § 4) у некоторых веществ. В идеальном кристалле термодинамическая вероятность при температуре, близкой к абсолютному нулю, равна $W = 1$, поэтому такой кристалл имеет нулевую энтропию. Некоторые вещества, например CO или H₂O, при любой температуре имеют термодинамическую вероятность $W > 1$ за счет того, что молекулы в кристалле могут иметь разную ориентацию, поэтому энтропия таких веществ отличается от 0 даже вблизи абсолютного нуля.¹⁾

В классическом микроканоническом ансамбле аналогом термодинамической вероятности является плотность энергетических состояний $g(E)$, которая представляет собой нормировочный множитель функции распределения (14.13) и (14.15). Энтропия микроканонического ансамбля — это функция энергии, объема и числа частиц, которая удовлетворяет основному уравнению термодинамики в форме

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dN_i. \quad (15.3)$$

Энтропия связана с плотностью состояний формулой, аналогичной формуле Больцмана:

$$S(E) = k \cdot \ln g(E). \quad (15.4)$$

Можно доказать, что логарифм плотности состояний обладает такими же свойствами, что и энтропия: он является экстенсивной величиной и имеет макси-

¹⁾ Остаточная энтропия CO составляет 4,7 Дж · моль⁻¹ · К⁻¹, для льда — 3,4 Дж · моль⁻¹ · К⁻¹.

мальное значение при равновесии. Аналогичным образом энтропию определяют через фазовый объем:

$$S(E) = k \cdot \ln \Gamma(E). \quad (15.5)$$

В статистической механике доказывается, что выражения (15.4) и (15.5) отличаются друг от друга на малую величину порядка $k \ln N$ (см. ч. 2, пример 14-1, в).

Определив энтропию как функцию энергии, можно по уравнению (15.3) рассчитать температуру:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{T(E)} \quad (15.6)$$

и вывести калорическое уравнение состояния $E = E(T, V, N)$. Термическое уравнение состояния выводится через производную энтропии по объему:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{p}{T}. \quad (15.7)$$

Наконец, производная по числу частиц позволяет найти химический потенциал:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{E,V} = -\frac{\mu_i}{T}. \quad (15.8)$$

Продemonстрируем это на примере одноатомного идеального газа. Фазовый объем рассчитан в примере 14-1 (см. т. 2):

$$\Gamma(E) = c(N) (2mE)^{3N/2} V^N.$$

Найдем энтропию по формуле (15.4):

$$S(E) = \frac{3Nk}{2} \ln E + Nk \ln V + \text{const}, \quad (15.9)$$

константа зависит только от числа частиц. Дифференцируя это равенство по энергии, находим калорическое уравнение состояния:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} &= \frac{3Nk}{2E} = \frac{1}{T}, \\ E(N, T) &= \frac{3NkT}{2}. \end{aligned}$$

Энергия идеального газа не зависит от объема.

Дифференцируя соотношение (15.7) по объему, выведем термическое уравнение состояния:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} &= \frac{Nk}{V} = \frac{p}{T}, \\ p(N, V, T) &= \frac{NkT}{V}. \end{aligned}$$

Разумеется, найденные уравнения состояния хорошо известны и без статистической термодинамики. Принципиально, однако, то, что эти уравнения состояния были **выведены** с помощью постулатов статистической механики из микроскопической характеристики — гамильтониана системы.

В квантовом микроканоническом ансамбле энтропию также определяют через плотность состояний, которую рассчитывают непосредственно по энергетическому спектру системы.

Термодинамические свойства закрытых систем удобнее всего находить с помощью канонического ансамбля. Функции распределения — классические

(14.16), (14.17) и квантовая (14.27) — позволяют рассчитать средние значения любых термодинамических величин. Ключевую роль в этих расчетах играют нормировочные множители функций распределения — *сумма по состояниям* и ее классический аналог — *статистический интеграл*.

Сумма по состояниям (синоним — *статистическая сумма*) — это нормировочный множитель квантовой функции распределения канонического ансамбля. Если известны уровни энергии системы E_i и их статистические веса (вырожденность) g_i , то сумма по состояниям имеет вид

$$Z(T, V, N) = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (15.10)$$

где T — температура, V — объем системы, N — число частиц. Название «сумма по состояниям» отражает тот факт, что функция $Z(T, V, N)$ представляет собой сумму бoльцмановских множителей для каждого из уровней энергии.

Классический аналог квантовой суммы (15.10) — *статистический интеграл*, который является нормировочным множителем функции распределения канонического ансамбля по энергии (14.16):

$$Z(T, V, N) = \int g(E) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE, \quad (15.11)$$

интегрирование распространяется по всем возможным значениям энергии ансамбля. Обратите внимание на то, что как квантовая, так и классическая сумма по состояниям — безразмерны.

Статистический интеграл можно получить интегрированием по фазовому пространству. Для этого рассматривают объем фазового пространства, занимаемый каноническим ансамблем (так называемый фазовый интеграл):

$$\int \exp\left[-\frac{H(p, q)}{kT}\right] dp dq,$$

где интеграл берется по координатам и импульсам всех N частиц. Фазовый интеграл имеет кратность $6N$ и размерность (координата \times импульс) 3N . С помощью фазового интеграла можно определить классическую сумму по состояниям, если воспользоваться формулой (14.29), устанавливающей связь между классической и квантовой статистической механикой. Классическая сумма по состояниям, выраженная через интеграл по фазовому пространству, имеет вид

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp\left[-\frac{H(p, q)}{kT}\right] dp dq. \quad (15.12)$$

Здесь h — постоянная Планка. Множитель перед интегралом учитывает неразличимость частиц и квантовый принцип неопределенности. Выражения (15.10)–(15.12) по сути предлагают разные способы расчета одной и той же величины. Для большинства макроскопических систем классическая и квантовая сумма по состояниям практически совпадают.

Главное свойство суммы по состояниям заключается в том, что *она содержит в себе всю термодинамическую информацию о системе*. Если каким-либо образом (аналитически или численно) удалось вычислить сумму по состояниям системы как функцию температуры и объема, то можно рассчитать

все термодинамические функции и найти уравнение состояния этой системы. Таким образом,

основная задача статистической термодинамики сводится к расчету сумм по состояниям термодинамических систем.

Свойства суммы по состояниям

Все перечисленные ниже свойства вытекают из определений (15.10)–(15.12).

1. Сумма по состояниям — безразмерная величина. Она зависит от температуры, объема и числа частиц: $Z = Z(T, V, N)$. От температуры она зависит явным образом, а от объема и числа частиц зависят уровни энергии: $E = E(V, N)$.

2. Сумма по состояниям — не абсолютная величина: она определена с точностью до постоянного множителя, который зависит от выбора уровня отсчета энергии. Если его сдвинуть, т. е. изменить все уровни энергии на одну и ту же величину: $E_i \rightarrow E_i + \varepsilon$, то все больцмановские множители увеличатся (или уменьшатся) в одно и то же число раз, и во столько же раз изменится сумма по состояниям:

$$Z \rightarrow Z \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right). \quad (15.13)$$

Обычно за уровень отсчета принимают энергию системы при абсолютном нуле U_0 .

3. При $T \rightarrow 0$ все больцмановские множители стремятся к нулю за исключением того, который соответствует нижнему уровню энергии, поэтому сумма по состояниям стремится к статистическому весу этого уровня:

$$\lim_{T \rightarrow 0} Z(T) = g_0. \quad (15.14)$$

При низких температурах вклад в сумму по состояниям вносят только уровни с небольшой энергией ($E \sim kT$).

4. При $T \rightarrow \infty$ все экспоненты, входящие в определение (15.10), стремятся к 1, поэтому сумма по состояниям стремится к сумме (интегралу) статистических весов всех уровней:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} Z(T) = \sum_i g_i = \int g(E) dE, \quad (15.15)$$

которая может быть конечной или бесконечной в зависимости от числа уровней энергии. Пример системы с конечным пределом суммы по состояниям — ядерные спины в кристаллах LiF, находящихся во внешнем магнитном поле.

5. Сумма по состояниям — монотонно возрастающая функция температуры. Это следует из того, что производная $(\partial Z / \partial T)_{V, N}$, рассчитанная из определения (15.10), положительна при любых температурах.

6. Если систему можно разбить на две независимые друг от друга подсистемы так, что каждый уровень энергии можно представить в виде суммы $E_i = E_{i1} + E_{i2}$, то сумма по состояниям разбивается на сомножители (факторизуется): $Z = Z_1 \cdot Z_2$, где функции Z_1 и Z_2 определены выражением (15.10), но суммирование в нем распространяется только на уровни энергии данной подсистемы.

Связь суммы по состояниям с термодинамическими функциями

В рамках основной идеи статистической механики термодинамические величины находятся путем усреднения микроскопических величин с использованием известных функций распределения по фазовому пространству или по энергии.

Так, внутренняя энергия термодинамической системы отождествляется со средней энергией по всем уровням с учетом их заселенности:

$$U - U_0 = \langle E \rangle = \sum_i E_i \frac{N_i}{N} = \frac{\sum_i E_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}, \quad (15.16)$$

где U_0 — энергия при абсолютном нуле ($T = 0$). Правую часть этого определения можно представить как производную от суммы по состояниям (15.10) по обратной температуре:

$$\frac{\sum_i E_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)} = \frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial (-1/kT)}\right)_V}{Z},$$

откуда

$$U - U_0 = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V. \quad (15.17)$$

Таким образом, зная сумму по состояниям, можно определить внутреннюю энергию как функцию температуры и объема. Дифференцируя соотношение (15.17) по температуре, находим выражение для изохорной теплоемкости:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 2kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + kT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2}\right)_V. \quad (15.18)$$

Энергия Гельмгольца связана с внутренней энергией уравнением Гиббса–Гельмгольца:

$$\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2}.$$

Подставим в это уравнение выражение (15.17) для внутренней энергии и проинтегрируем:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right)_V &= -\frac{U_0}{T^2} - k \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V, \\ \frac{F - U_0}{T} &= -k \ln Z + c, \\ F - U_0 &= -kT \ln Z + cT, \end{aligned}$$

где c — постоянная интегрирования. Докажем, что она равна 0. Для этого продифференцируем энергию Гельмгольца по температуре:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S(T) = -k \ln Z - k \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + c$$

и найдем предел при $T \rightarrow 0$. По формуле Больцмана (15.1) найдем предел энтропии

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = k \ln g_0,$$

где g_0 — вырожденность основного состояния системы. Предел логарифма суммы по состояниям находим из свойства (15.14):

$$\lim_{T \rightarrow 0} \ln Z = \ln g_0,$$

а предел его производной — по определению суммы по состояниям:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = \frac{\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V}{\lim_{T \rightarrow 0} Z} = \frac{\lim_{T \rightarrow 0} \left(\sum_i \frac{E_i}{kT^2} g_i \exp \left(-\frac{E_i}{kT} \right) \right)}{\ln g_0} = \frac{0}{\ln g_0} = 0.$$

Подставляя найденные пределы в выражение для энергии Гельмгольца:

$$-k \ln g_0 = -k \ln g_0 - k \cdot 0 + c,$$

убеждаемся, что $c = 0$. В результате мы получили фундаментальное выражение, связывающее энергию Гельмгольца любой термодинамической системы и ее сумму по состояниям:

$$F - U_0 = -kT \ln Z, \quad (15.19)$$

где U_0 — постоянная интегрирования, равная энергии при абсолютном нуле. Дифференцируя функцию F по температуре и объему, находим энтропию и давление:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = k \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = k \ln Z + \frac{U - U_0}{T}, \quad (15.20)$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T. \quad (15.21)$$

Последнее соотношение есть не что иное, как термическое уравнение состояния, т. е. зависимость давления от объема и температуры.

Интересный результат получается при попытке представить энтропию в виде среднего значения по каноническому ансамблю, подобно тому как это сделано для внутренней энергии в выражении (15.16). Обозначим вероятность нахождения частицы на i -м уровне через p_i ,¹⁾ тогда из распределения Больцмана (14.26) и определения статистической суммы (15.10) следует:

$$-\ln p_i = \frac{E_i}{kT} + \ln Z.$$

Усредним это тождество по всем уровням, т. е. умножим его на p_i и просуммируем с учетом нормировки $\sum_i p_i = 1$:

$$- \sum_i p_i \ln p_i = \frac{U - U_0}{kT} + \ln Z.$$

Правая часть данного тождества — это энтропия (15.20), выраженная в единицах k . Следовательно, энтропия канонического ансамбля — это взятое с обратным знаком среднее значение от логарифма заселенности уровней:

$$S = -k \langle \ln p \rangle = -k \sum_i p_i \ln p_i. \quad (15.22)$$

¹⁾ Не путать с парциальным давлением, которое обозначается точно так же!

Таким образом, энтропию можно выразить не только через термодинамическую, но и через статистическую вероятность. Выражение (15.22) имеет довольно общий характер: оно применимо не только к каноническому, но и к микроканоническому ансамблю. В самом деле, если учесть принцип равной вероятности микросостояний и подставить вероятности (14.24) в соотношение (15.22), получится формула Больцмана (15.1).

Пользуясь соотношениями (15.17)–(15.21), можно найти и другие термодинамические функции: изобарную теплоемкость C_p , энтальпию H и энергию Гиббса G . Существенно, что все термодинамические функции определяются не самой суммой по состояниям, а ее логарифмом.

Выражение (15.17) дает среднюю энергию системы в каноническом ансамбле. Найдем среднеквадратичное отклонение энергии от ее среднего значения и тем самым определим величину *флуктуаций* энергии. По определению,

$$(\Delta E)^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2. \quad (15.23)$$

Для расчета среднего квадрата энергии используем тот же прием, что и для вывода средней энергии в уравнениях (15.16) и (15.17). Сначала определим среднее значение с помощью распределения Больцмана:

$$\langle E^2 \rangle = \frac{\sum_i E_i^2 g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)} = \frac{\sum_i E_i^2 g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{Z},$$

а затем найдем числитель этого выражения, дифференцируя среднюю энергию по обратной температуре:

$$\sum_i E_i^2 g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = \left[\frac{\partial}{\partial (-1/kT)} \sum_i E_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \right]_V = kT^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} (\langle E \rangle Z) \right]_V.$$

Из двух последних формул получаем:

$$\langle E^2 \rangle = kT^2 \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V + kT^2 \langle E \rangle \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = kT^2 C_V + \langle E \rangle^2.$$

Учитывая соотношение (15.23), находим, что среднее значение флуктуаций энергии определяется теплоемкостью системы:

$$(\Delta E)^2 = kT^2 C_V. \quad (15.24)$$

Энергия и теплоемкость — экстенсивные величины, они прямо пропорциональны числу частиц, поэтому абсолютная величина флуктуаций с увеличением числа частиц растет пропорционально $N^{1/2}$, а их относительная величина убывает как $N^{-1/2}$:

$$\begin{aligned} \Delta E &\sim N^{1/2}, \\ \frac{\Delta E}{\langle E \rangle} &\sim \frac{1}{N^{1/2}}. \end{aligned} \quad (15.25)$$

Благодаря тому что в термодинамических системах N очень велико, можно утверждать, что энергия в каноническом ансамбле является практически постоянной, несмотря на теплообмен с окружающей средой. Почти все системы канонического ансамбля имеют энергию $\langle E \rangle$, которая равна внутренней энер-

гии системы. Тем самым при $N \rightarrow \infty$ канонический ансамбль эквивалентен микроканоническому (см. § 14).

С помощью канонической функции распределения можно получить полезный для качественных оценок результат, который известен как *теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы*.

Пусть гамильтониан системы содержит f слагаемых, которые пропорциональны квадратам координат или импульсов частиц:

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^{f_q} a_i q_i^2 + \sum_{j=1}^{f_p} b_j p_j^2. \quad (15.26)$$

Каждое такое слагаемое описывает одну степень свободы системы — всего f_q координатных и f_p импульсных степеней свободы, $f_q + f_p = f$. Подставим этот гамильтониан в статистический интеграл (15.12) и определим температурную зависимость классической суммы по состояниям. Интеграл разобьется в произведение f одномерных гауссовых интегралов:

$$\begin{aligned} Z(T) &\sim \prod_{i=1}^{f_q} \left(\int \exp \left(-\frac{a_i q_i^2}{kT} \right) dq_i \right) \prod_{j=1}^{f_p} \left(\int \exp \left(-\frac{b_j p_j^2}{kT} \right) dp_j \right) = \\ &= \prod_{i=1}^{f_q} \left(\frac{\pi kT}{a_i} \right)^{1/2} \prod_{j=1}^{f_p} \left(\frac{\pi kT}{b_j} \right)^{1/2} \sim T^{\frac{f_q + f_p}{2}} = T^{f/2} \end{aligned}$$

Внутренняя энергия такой системы равна

$$U - U_0 = kT^2 \left(\frac{\partial \ln T^{f/2}}{\partial T} \right)_V = f \frac{kT}{2}. \quad (15.27)$$

Таким образом, каждая квадратичная степень свободы вносит равный вклад $kT/2$ во внутреннюю энергию. Вклад в изохорную теплоемкость от каждой степени свободы также одинаков и равен $k/2$ (или $R/2$ в расчете на один моль):

$$C_V = \left(\frac{\partial \left(f \frac{kT}{2} \right)}{\partial T} \right)_V = f \frac{k}{2}. \quad (15.28)$$

Необходимо иметь в виду, что эта теорема применима только к тем степеням свободы, у которых при данной температуре могут заселяться возбужденные уровни. При низкой температуре некоторые из степеней свободы могут быть «заморожены», т. е. соответствующие суммы по состояниям близки к 1, а вклад в термодинамические свойства практически равен 0. В качестве примера можно привести молекулярные колебания при комнатной температуре (см. § 16).

В заключение кратко рассмотрим применение большого канонического ансамбля. Термодинамические свойства систем с переменным числом частиц находят с помощью *большой статистической суммы* Θ , которая представляет собой производящую функцию для канонических сумм по состояниям Z_N систем с фиксированным числом частиц N :

$$\Theta(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp \left(\frac{\mu N}{kT} \right) Z_N(T, V), \quad (15.29)$$

где μ — химический потенциал, а N -частичная сумма по состояниям Z_N имеет вид (15.10) или (15.12). Большая каноническая сумма связана с термодинамическими функциями большого канонического ансамбля соотношением

$$pV = kT \ln \Theta(T, V, \mu). \quad (15.30)$$

Это соотношение используют для вывода уравнений состояний идеальных газов, подчиняющихся квантовой статистике Ферми или Бозе.

Способы расчета конкретных сумм по состояниям и вывода из них термодинамических функций и уравнений состояния идеальных и реальных систем мы рассмотрим в следующем параграфе.

§ 16. Статистическая термодинамика идеальных и реальных систем

В этом параграфе мы применим общие соотношения статистической термодинамики к простейшим термодинамическим системам — идеальным и реальным газам. Сначала мы рассмотрим способы расчета канонических сумм по состояниям, а из них найдем термодинамические функции и выведем уравнения состояния.

Молекулярная сумма по состояниям идеальных газов

Многие свойства суммы по состояниям можно рассмотреть на примере важного частного случая термодинамической системы — *идеального газа*. Энергия идеального газа складывается из энергий отдельных молекул, поэтому общая сумма по состояниям идеального газа, состоящего из N одинаковых частиц, выражается через произведение сумм по состояниям одной частицы Q :

$$Z_{\text{ид}} = \frac{Q^N}{N!}, \quad (16.1)$$

где множитель $1/N!$ учитывает квантовый принцип неразличимости частиц.

Энергия одной молекулы складывается из поступательной и внутренней энергии:

$$E = E_{\text{пост}} + E_{\text{внутр}}.$$

В свою очередь, внутреннюю энергию молекулы в хорошем приближении можно представить как сумму ядерной, электронной, колебательной и вращательной энергии:

$$E_{\text{внутр}} = E_{\text{яд}} + E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вращ}},$$

поэтому молекулярная сумма по состояниям представляется в виде произведения сумм по состояниям, соответствующих отдельным видам движения:

$$Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{внутр}} = Q_{\text{пост}} Q_{\text{яд}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{вращ}}. \quad (16.2)$$

Энергии, соответствующие различным внутренним видам движения, заметно отличаются друг от друга по порядку величины. В табл. 16.1 приведены типичные значения энергии переходов между соседними уровнями и указан

Таблица 16.1. Свойства различных видов внутренней энергии

Вид энергии	Ядерная	Электронная	Колебательная	Вращательная
Энергия перехода, см ⁻¹	$\sim 10^{10}$	$\sim 10^4 - 10^5$	$\sim 10^3 - 10^4$	$\sim 10^0 - 10^1$
Длина волны, диапазон излучения	$\sim 10^{-3}$ нм, γ -излучение	$\sim 10^2 - 10^3$ нм, УФ, видимое	$\sim 10^3 - 10^4$ нм, ИК	$10^0 - 10^1$ мм, микроволновое

диапазон электромагнитного излучения, соответствующий этим переходам.¹⁾ Более подробная классификация различных видов электромагнитного излучения содержится в табл. П-14 (см. ч. 2, приложение III).

Рассмотрим способы расчета отдельных сумм по состояниям.

А. Поступательную сумму по состояниям рассчитывают в классическом приближении по формуле (15.12) с функцией Гамильтона $H(p, q) = p^2/2m$ (m — масса молекулы). Интегрирование по трем координатам и трем проекциям импульса производится отдельно и дает

$$Q_{\text{пост}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V, \quad (16.3)$$

где V — объем, в котором движется молекула.

Б. Внутренние суммы по состояниям рассчитывают с использованием квантового определения (15.10). Значительный вклад в сумму (15.10) вносят только те уровни энергии, для которых $E_i \leq kT$. Если энергия измеряется в см⁻¹, это условие приобретает вид $hcE_i \leq kT$, где $c = 3 \cdot 10^{10}$ см · с⁻¹ — скорость света. Подставляя в это неравенство значения постоянных Планка и Больцмана, находим:

$$E_i(\text{см}^{-1}) < T(\text{К}). \quad (16.4)$$

Только такие уровни энергии необходимо учитывать в сумме по состояниям, вкладом от остальных уровней обычно пренебрегают. Если теперь обратиться к табл. 16.1, то можно увидеть, какие именно температуры нужны для возбуждения отдельных видов движения. При комнатной температуре из внутренних видов движения большинства молекул достаточно учитывать только вращательное.

1) Вращательная сумма по состояниям зависит от симметрии молекулы. В простейшем случае, в модели *жесткого ротатора*, которая описывает линейные молекулы с постоянными межъядерными расстояниями, уровни энергии зависят только от вращательного квантового числа J :

$$E_J = hcBJ(J+1), \quad (16.5)$$

где B — *вращательная постоянная* (размерность см⁻¹), которая определяет моментом инерции I молекулы:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic}. \quad (16.6)$$

¹⁾ Длина волны перехода λ связана с разностью энергий уровней ΔE (см⁻¹) соотношением $\lambda = 1/\Delta E$.

Каждый вращательный уровень имеет статистический вес $g_J = 2J + 1$. Если ввести *эффективную вращательную температуру*

$$T_{\text{вращ}} = \frac{hcB}{k} = 1,44B(\text{см}^{-1}), \quad (16.7)$$

то вращательная сумма по состояниям приобретает вид

$$Q_{\text{вращ}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) \exp \left[-\frac{T_{\text{вращ}}}{T} J(J + 1) \right].$$

При не очень низких температурах ($T \gg T_{\text{вращ}}$) суммирование в этой формуле можно заменить интегрированием по J , что дает

$$Q_{\text{вращ}} = \frac{T}{T_{\text{вращ}}} = \frac{kT}{hcB}. \quad (16.8)$$

Для симметричных молекул это значение надо поделить на число симметрии (для двухатомных гомоядерных молекул оно равно 2), так как в силу свойств симметрии вращательных волновых функций не все вращательные уровни энергии будут заселены. При низких температурах ($T \leq T_{\text{вращ}}$) вращательную сумму по состояниям находят суммированием по нескольким низшим значениям J .

У многоатомных нелинейных молекул вращение описывается тремя степенями свободы, и в сумму по состояниям входят три момента инерции. Не приводя точное выражение для суммы по состояниям, укажем только ее температурную зависимость: $Q_{\text{вращ}} \sim T^{3/2}$.

2) Простейшая модель, описывающая колебания ядер, — одномерный *гармонический осциллятор*: $H(p, x) = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{\omega x^2}{2}$, μ — приведенная масса, ω — частота колебания. Уровни энергии в этой модели линейно зависят от колебательного квантового числа:

$$E_n = hc\omega n, \quad (16.9)$$

где ω — частота колебаний (в см^{-1}); энергия состояния с $n = 0$ принята за точку отсчета. Колебательные уровни энергии невырождены, статистический вес равен 1. Если определить *эффективную колебательную температуру* для данного колебания:

$$T_{\text{кол}} = \frac{hc\omega}{k} = 1,44\omega(\text{см}^{-1}), \quad (16.10)$$

то сумма по состояниям гармонического осциллятора с частотой ω приобретает вид:

$$Q_{\omega} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left(-\frac{T_{\text{кол}}}{T} n \right) = \left(1 - \exp \left[-\frac{T_{\text{кол}}}{T} \right] \right)^{-1}. \quad (16.11)$$

Эта сумма заметно отличается от 1 только тогда, когда дробь в показателе экспоненты меньше 1, т. е. для температур $T > T_{\text{кол}}$. При высоких температурах, когда $T_{\text{кол}}/T \ll 1$, колебательная сумма по состояниям прямо пропорциональна T :

$$Q_{\omega} \xrightarrow{T \gg T_{\text{кол}}} \frac{T}{T_{\text{кол}}}.$$

Если же температура ниже эффективной колебательной температуры, то сумма по состояниям почти равна 1; в таких случаях говорят, что «колебание заморожено».

В молекуле, состоящей из n атомов, происходит $3n - 6$ (в линейной молекуле $3n - 5$) разных колебаний, каждое со своей частотой ω_i , поэтому колебательная сумма по состояниям молекулы равна произведению сумм по состояниям для каждого из этих колебаний:

$$Q_{\text{кол}} = \prod_i \left(1 - \exp \left[-\frac{T_{\text{кол},i}}{T} \right] \right)^{-1}. \quad (16.12)$$

3) Электронные и ядерные уровни энергии в молекуле обычно отстоят очень далеко друг от друга (см. табл. 16.1), и при не слишком высоких температурах вклад в соответствующую сумму по состояниям вносит только основной уровень, энергия которого принимается равной нулю. Электронная и ядерная суммы по состояниям равны статистическим весам нижнего электронного и ядерного уровня соответственно:

$$Q_{\text{эл}} = g_{\text{эл}}, \quad Q_{\text{яд}} = g_{\text{яд}}. \quad (16.13)$$

Молекулярные суммы по состояниям для отдельных видов движения можно использовать для расчета абсолютных и относительных заселенностей отдельных энергетических уровней по закону распределения Больцмана:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp \left(-\frac{E_i}{kT} \right)}{Q}. \quad (16.14)$$

Термодинамические функции и уравнение состояния идеального газа

Идеальный газ — удобная модель, которая позволяет наглядно показать, как статистическая теория устанавливает связь между внутренним строением вещества (молекулярными постоянными) и макроскопическими параметрами (термодинамическими функциями).

Для расчета термодинамических функций идеального газа надо найти логарифм полной суммы по состояниям. Воспользовавшись соотношением (16.1) между полной и молекулярной суммами по состояниям и разложением (16.2) молекулярной суммы на множители, соответствующие отдельным видам движения, можно записать:

$$\begin{aligned} \ln Z &= N \ln Q - N \ln N + N = (N \ln Q_{\text{пост}} - N \ln N + N) + \\ &+ N \ln Q_{\text{вращ}} + N \ln Q_{\text{кол}} + N \ln Q_{\text{эл}} + N \ln Q_{\text{яд}} = N \ln (Q_{\text{пост}} \cdot e/N) + \\ &+ N \ln Q_{\text{вращ}} + N \ln Q_{\text{кол}} + N \ln Q_{\text{эл}} + N \ln Q_{\text{яд}} \end{aligned}$$

($\ln(N!) \sim N \ln N - N$ при больших N). Здесь логарифм множителя $1/N!$, который учитывает неразличимость частиц, объединен с логарифмом поступательной суммы по состояниям, так как именно поступательное движение обеспечивает эту неразличимость; в кристаллах, где нет поступательного движения, все частицы, фиксированные в центрах кристаллической решетки, различимы.

Данное разложение позволяет представить любую термодинамическую функцию идеального газа в виде суммы вкладов, каждый из которых соот-

ветствует отдельному виду движения: поступательному, вращательному и т. д. Например, внутренняя энергия складывается из следующих компонентов:

$$U - U_0 = U_{\text{пост}} + U_{\text{вращ}} + U_{\text{кол}} + U_{\text{эл}} + U_{\text{яд}}, \quad (16.15)$$

где

$$\begin{aligned} U_{\text{пост}} &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} RT, \\ U_{\text{вращ}} &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{вращ}}}{\partial T} \right)_V \text{ и т. д.} \end{aligned} \quad (16.16)$$

Мы учли, что $kN_A = R$ и использовали выражение (16.3) для поступательной суммы по состояниям.

Аналогичные выражения можно записать и для других мольных термодинамических функций — энергии Гельмгольца и энтропии, если воспользоваться общими формулами (15.19) и (15.20):

$$F - U_0 = F_{\text{пост}} + F_{\text{вращ}} + F_{\text{кол}} + F_{\text{эл}} + F_{\text{яд}}, \quad (16.17)$$

$$F_{\text{пост}} = -RT \ln \left(\frac{Q_{\text{пост}} e}{N_A} \right), \quad (16.18)$$

$$F_{\text{внутр}} = -RT \ln Q_{\text{внутр}};$$

$$S = S_{\text{пост}} + S_{\text{вращ}} + S_{\text{кол}} + S_{\text{эл}} + S_{\text{яд}}, \quad (16.19)$$

$$\begin{aligned} S_{\text{пост}} &= R \ln \left(\frac{Q_{\text{пост}} e}{N_A} \right) + RT \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V = R \ln \left(\frac{Q_{\text{пост}}}{N_A} \right) + \frac{5}{2} R, \\ S_{\text{внутр}} &= R \ln Q_{\text{внутр}} + RT \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{внутр}}}{\partial T} \right)_V. \end{aligned} \quad (16.20)$$

Индекс «внутр» характеризует любую из внутренних степеней свободы.

Общая процедура расчета вклада какого-либо движения в мольную термодинамическую функцию идеального газа выглядит следующим образом: надо взять формулу, связывающую эту функцию и полную сумму по состояниям Z , и заменить в этой формуле k на R , а Z — на Q (или на $Q \cdot e/N_A$ в случае поступательного вклада).

В качестве примера найдем мольную энтропию идеального одноатомного газа, в которую вклад вносят только поступательное и электронное движение. В формулу (16.19) подставим поступательную сумму по состояниям (16.3) и электронную сумму по состояниям $Q_{\text{эл}} = g_0$:

$$\begin{aligned} S &= S_{\text{пост}} + S_{\text{эл}} = R \ln \left(\frac{Q_{\text{пост}}}{N_A} \right) + \frac{5}{2} R + R \ln g_0 = \\ &= R \ln \left(\frac{g_0 [2\pi m k T]^{3/2} R T}{N_A h^3 p} \right) + \frac{5}{2} R = \\ &= R \ln g_0 + \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln p + \text{const}, \end{aligned} \quad (16.21)$$

где M — молярная масса газа, а $\text{const} = -9,57 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, если M выражена в $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$, T — в К, а p — в бар. Эта формула, которую называют *формулой Закура–Тетроде*, применима только в отсутствие электронного возбуждения, т. е. при не слишком высоких температурах.

Статистическая термодинамика позволяет получить правильную зависимость энтропии идеального газа от объема и числа частиц:

$$S(V, N) = N \left(k \ln \frac{V}{N} + \text{const} \right). \quad (16.22)$$

Такая зависимость возникает благодаря тому, что выражение (16.1) для полной суммы по состояниям идеального газа содержит множитель $1/N!$, учитывающий неразличимость частиц. Наличие N в знаменателе под знаком логарифма позволяет объяснить следующий термодинамический софизм. Рассмотрим идеальный газ, находящийся в объеме V , и разделим этот объем перегородкой на две равные части. Очевидно, энтропия газа не изменится и будет равна сумме энтропий каждой из частей:

$$\begin{aligned} S(V, N) &= N \left(k \ln \frac{V}{N} + \text{const} \right), \\ 2S \left(\frac{V}{2}, \frac{N}{2} \right) &= 2 \frac{N}{2} \left(k \ln \frac{V/2}{N/2} + \text{const} \right), \\ S(V, N) &= 2S \left(\frac{V}{2}, \frac{N}{2} \right). \end{aligned}$$

Если бы в формуле (16.22) под знаком логарифма не было величины N , получилось бы, что энтропия газа больше, чем сумма энтропий двух его частей, т. е. при разделении газа на части его энтропия уменьшается, что неверно.

Теплоемкость большинства идеальных газов состоит из трех вкладов — поступательного, вращательного и колебательного. К первым двум из них можно применять теорему о равномерном распределении, так как уже при комнатной температуре все поступательные и вращательные степени свободы возбуждены, т. е. «разморожены».

Поступательное движение описывается тремя степенями свободы: $Q_{\text{пост}} \sim T^{3/2}$. В расчете на один моль получим внутреннюю энергию $U_{\text{пост}} = 3/2 RT$ и теплоемкость $C_{V(\text{пост})} = 3/2 R$.

Вращательное движение каждой молекулы характеризуется двумя или тремя степенями свободы. Для линейных молекул $Q_{\text{вращ}} \sim T^1$, $U_{\text{вращ}} = RT$, $C_{V(\text{вращ})} = R$; для нелинейных молекул: $Q_{\text{вращ}} \sim T^{3/2}$, $U_{\text{вращ}} = 3/2 RT$, $C_{V(\text{вращ})} = 3/2 R$.

Для колебательного движения зависимость суммы по состояниям (16.11) сводится к степенной функции только при высоких или низких температурах (по сравнению с эффективной колебательной температурой (16.10)). Если $T \ll T_{\text{кол}}$, то данное колебание заморожено, сумма по состояниям близка к единице, а вклад в теплоемкость — нулевой. В противоположном крайнем случае, если $T \gg T_{\text{кол}}$, колебание полностью возбуждено и характеризуется двумя степенями свободы — один квадратичный член в колебательном гамильтониане описывает кинетическую, а другой — потенциальную энергию. В этом случае $Q_{\text{кол}} \sim T^1$, $U_{\text{кол}} = RT$, $C_{V(\text{кол})} = R$. При промежуточных температурах вклад каждого колебания в мольную теплоемкость идеального газа монотонно растет от 0 до R (рис. 16.1). Для расчета необходимо использовать и соотношение, аналогичное выражению (15.18):

$$C_{V(\text{кол})} = 2RT \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{кол}}}{\partial T} \right)_V + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q_{\text{кол}}}{\partial T^2} \right)_V.$$

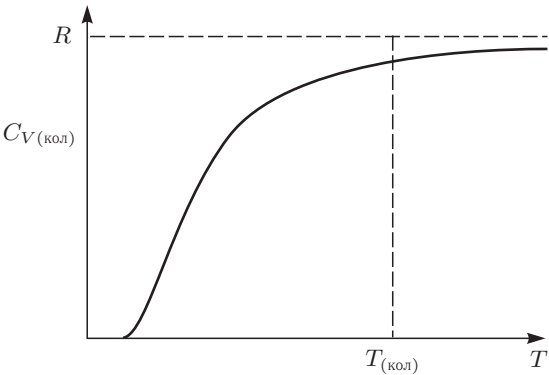


Рис. 16.1. Температурная зависимость колебательного вклада в теплоемкость для одного колебания

Подстановка суммы по состояниям (16.11) дает простое выражение для температурной зависимости колебательной теплоемкости:

$$C_{V(кол)}(T) = \frac{R}{4} \left(\frac{T_{кол}}{T} \right)^2 \left[\operatorname{sh} \left(\frac{T_{кол}}{2T} \right) \right]^{-2}, \tag{16.23}$$

где $\operatorname{sh}(x) = (e^x - e^{-x})/2$ — гиперболический синус. Эту же величину можно выразить через колебательную сумму по состояниям (16.11):

$$C_{V(кол)}(T) = RQ_{кол}(Q_{кол} - 1) \left(\ln \frac{Q_{кол}}{Q_{кол} - 1} \right)^2.$$

Интересно, что за счет производных по температуре вклад колебаний в теплоемкость может быть ненулевым, даже если сама колебательная сумма по состояниям близка к 1.

Большинство колебаний малых молекул характеризуются частотами в несколько сотен или тысяч обратных сантиметров, поэтому при температуре 298 К они вносят очень небольшой вклад в теплоемкость (табл. 16.2). В таблице 16.2 сравнивается экспериментальная теплоемкость некоторых малых молекул (в единицах R) с теплоемкостью, рассчитанной по теореме о равнораспределении. Учитываются только поступательный и вращательный вклады. Отклонения экспериментальных значений от теоретических обусловлены колебательным и электронным вкладами.

Термическое уравнение состояния $p = p(V, T)$ выводится с помощью соотношения (15.21); при этом существенной оказывается только зависимость суммы по состояниям от объема. У идеальных газов от объема зависит только посту-

Таблица 16.2. Изохорная теплоемкость некоторых малых молекул

	Ar	O ₂	CO ₂	SO ₂	I ₂	H ₂ O
$\frac{C_{V(эксп)}}{R}$	1,50	2,53	3,46	3,80	3,44	3,04
$\frac{C_{V(теор)}}{R}$	1,50	2,5	2,5	3,0	2,5	3,0

пательная сумма по состояниям. Из формул (16.1) и (16.3) следует уравнение состояния идеального газа:

$$Z_{\text{ид}}(V) = \text{const} \cdot V^N, \\ p_{\text{ид}} = kT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{ид}}}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V}. \quad (16.24)$$

Расчет констант равновесия для идеальных газов

Условием химического равновесия в смеси идеальных газов является равенство сумм химических потенциалов реагентов и продуктов с учетом стехиометрических коэффициентов. Для того чтобы выразить константу равновесия реакции с участием идеальных газов через суммы по состояниям, необходимо получить выражение для химического потенциала.

Полная сумма по состояниям смеси, содержащей N_i молекул каждого сорта, связана с молекулярными суммами по состояниям Q_i следующим образом:

$$Z = \prod_i Z_i = \prod_i \frac{Q_i^{N_i}}{N_i!} = \prod_i \left(\frac{Q_i e}{N_i} \right)^{N_i}.$$

Отсюда находим энергию Гельмгольца смеси:

$$F = U_0 - kT \ln Z = \sum_i \left(\frac{N_i U_{i0}}{N_A} - kT N_i \ln \frac{Q_i e}{N_i} \right).$$

Химический потенциал i -го компонента равен производной энергии Гельмгольца по количеству компонента n_i :

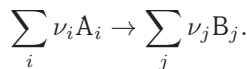
$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} = N_A \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} = U_{i0} + RT \ln \frac{N_i}{Q_i} = \\ = U_{i0} - RT \ln Q_i + RT \ln \frac{p_i N}{p^\circ} = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ}, \quad (16.25)$$

где U_{i0} — мольная нулевая энергия i -го компонента, p_i — парциальное давление i -го газа в смеси, p° — стандартное давление, μ_i° — стандартный химический потенциал газа

$$\mu_i^\circ = U_{i0} - RT \ln \left(\frac{Q_i}{N_A} \cdot \frac{V^\circ}{V} \right), \quad (16.26)$$

$V^\circ = RT/p^\circ$ — мольный объем газа при стандартном давлении и данной температуре.

Теперь, имея выражения для химического потенциала (16.25), (16.26), найдем константу равновесия в реакции с участием идеальных газов. Запишем уравнение газовой химической реакции в виде



Условие химического равновесия — равенство химических потенциалов реагентов и продуктов:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_j \nu_j \mu_j.$$

Подставляя сюда выражение для химических потенциалов реагентов и продуктов, находим константу равновесия K_p :

$$K_p = \frac{\prod_j \left(\frac{p_j}{p^\circ}\right)^{\nu_j}}{\prod_i \left(\frac{p_i}{p^\circ}\right)^{\nu_i}} = \frac{\prod_j \left(\frac{Q_j}{N_A V}\right)^{\nu_j}}{\prod_i \left(\frac{Q_i}{N_A V}\right)^{\nu_i}} \cdot (V^\circ)^{\Delta\nu} \exp\left(-\frac{\Delta U_0^\circ}{RT}\right), \quad (16.27)$$

где ΔU_0° — разность нулевых энергий продуктов и реагентов, т. е. тепловой эффект реакции при абсолютном нуле, $\Delta\nu = \sum_j \nu_j - \sum_i \nu_i$. Уравнение (16.27) — базовое в статистической теории химического равновесия. Другие константы равновесия можно выразить через константу K_p , используя обычные термодинамические соотношения.

Сумма по состояниям реальных газов

Формулы (15.17)–(15.22), выражающие связь между термодинамикой и статистической механикой, справедливы для любых термодинамических систем. Формула (15.12) для статистической суммы применима только для классических систем, в которых квантовые эффекты несут незначительный вклад. Многие такие системы, например газы и жидкости при обычных температурах, описываются функцией Гамильтона вида

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(q_1, \dots, q_N), \quad (16.28)$$

где m — масса частиц, U — потенциальная энергия их взаимодействия друг с другом. В гамильтониане (16.28) координаты и импульсы разделены, поэтому интегрирование по ним можно провести независимо. Подставляя соотношение (16.28) в определение (15.12) и вычисляя интегралы по N импульсам, представим полную статистическую сумму реального газа или жидкости в виде

$$Z = \frac{(Q_{\text{пост}}/V)^N}{N!} \int \exp\left[-\frac{U(q_1, \dots, q_N)}{kT}\right] d^{3N}q,$$

где $Q_{\text{пост}}$ — поступательная сумма по состояниям одной частицы (16.3), V — объем. Интеграл по координатам в этом выражении называют *конфигурационным интегралом*:

$$Z_{\text{конф}} = \int \exp\left[-\frac{U(q_1, \dots, q_N)}{kT}\right] d^{3N}q. \quad (16.29)$$

Именно он определяет зависимость статистической суммы от объема и содержит в себе описание всех отклонений системы от идеального поведения. Давление системы определяется *только* конфигурационным интегралом:

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{конф}}}{\partial V} \right)_T. \quad (16.30)$$

Точный теоретический расчет статистической суммы газов или жидкостей с произвольным гамильтонианом (16.28) — задача, которая лежит далеко за пределами возможностей современной статистической теории. Тем не менее можно сделать ряд разумных и достаточно хороших приближений, которые позволяют

оценить статистическую сумму (15.12) и конфигурационный интеграл (16.29) для реальных газов, состоящих из валентно насыщенных молекул.

Главное из этих приближений состоит в том, что общая потенциальная энергия взаимодействия частиц может быть представлена в виде суммы *парных потенциалов*, каждый из которых зависит только от расстояния между двумя частицами $r_{ij} = |q_i - q_j|$:

$$U(q_1, \dots, q_N) = \sum_{i>j} \sum_{j=1}^{N-1} u(r_{ij}). \quad (16.31)$$

Для того чтобы конфигурационный интеграл с потенциалом (16.31) сходил-ся, необходимо, чтобы парный потенциал при больших расстояниях стремился к нулю быстрее, чем r^{-3} . Фактически это означает, что существует некоторая конечная область действия межмолекулярного потенциала, за пределами кото-рой потенциал можно считать равным нулю. Это довольно мягкое требование, которое удовлетворяется для большинства реальных газов. Некоторые модель-ные парные потенциалы, которые используются при расчете свойств реальных газов, перечислены в табл. 16.3 и изображены на рис. 16.2.

Используя парное приближение, можно, не проводя конкретный расчет ста-тистической суммы, получить интересный результат:

если все реальные газы описываются парным потенциалом одного и то-го же вида с двумя параметрами, то они подчиняются одному и тому же уравнению состояния в приведенных переменных.

Это утверждение носит название *теоремы о соответственных состояни-ях* (см. § 2). Докажем ее. Предположим, что парный потенциал для всех газов имеет вид

$$u(r) = u_0 f(r/\sigma), \quad (16.32)$$

где f — универсальная функция для всех газов, а параметры u_0 и σ описывают конкретный газ: u_0 — амплитуда потенциала, σ описывает радиус его действия.

Таблица 16.3. Наиболее распространенные межмолекулярные потенциалы

Название	Формула
Потенциал твердых сфер	$u(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq r_0 \\ 0, & r > r_0 \end{cases}$
Потенциал прямоугольной ямы	$u(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq r_0 \\ -u_0, & r_0 < r < r_1 \\ 0, & r \geq r_1 \end{cases}$
Потенциал Леннард-Джонса	$u(r) = u_0 \left(\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right)$
Потенциал Сазерленда	$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < r_0 \\ -u_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^m, & r \geq r_0 \end{cases}$
Потенциал exp-6	$u(r) = b \exp(-ar) - cr^{-6}$

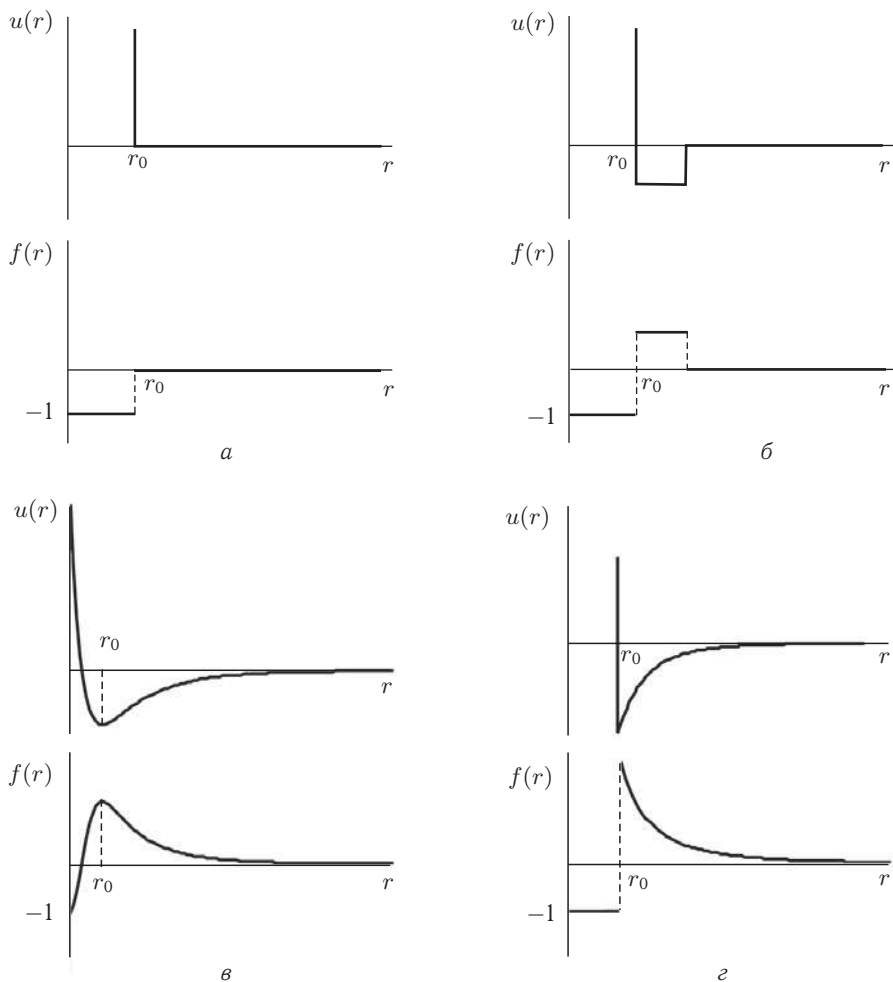


Рис. 16.2. Межмолекулярные потенциалы и соответствующие им функции Майера: потенциал твердых сфер (а), прямоугольная яма (б), потенциал Леннарда-Джонса (в), Потенциал Сазерленда ($m = 6$) (г)

Введем приведенные (безразмерные) переменные:

$$q^* = \frac{q}{\sigma}, \quad T^* = \frac{kT}{u_0}$$

и вычислим в этих переменных конфигурационный интеграл с учетом парного приближения (16.31):

$$Z_{\text{конф}} = \int \exp \left[-\frac{\sum_{i>j} u(r_{ij})}{kT} \right] d^{3N} q = \sigma^{3N} \int \exp \left[-\frac{\sum_{i>j} f(r_{ij}^*)}{T^*} \right] d^{3N} q^*.$$

Последний интеграл в этой формуле (обозначим его Z^*) — это безразмерный приведенный конфигурационный интеграл; он одинаков для всех газов. Если ввести приведенные давление и объем

$$V^* = \frac{V}{\sigma^3},$$

$$p^* = \frac{p\sigma^3}{u_0},$$

то приведенное давление выражается через другие приведенные переменные универсальным образом:

$$p^* = T^* \left(\frac{\partial \ln Z^*}{\partial V^*} \right)_{T^*} = p^*(V^*, T^*), \quad (16.33)$$

т. е. все газы описываются одним и тем же уравнением состояния в приведенных переменных. Теорема доказана. Она справедлива при выполнении двух условий:

а) парный потенциал (16.32) должен быть универсальным для всех реальных газов;

б) он должен содержать не более двух индивидуальных параметров.

Теперь проведем приближенный расчет конфигурационного интеграла для разреженных газов. При подстановке аддитивного потенциала (16.31) в конфигурационный интеграл (16.29) экспонента под знаком интеграла превращается в произведение, содержащее $N(N-1)/2$ сомножителей:

$$\exp \left[-\frac{U(q_1, \dots, q_N)}{kT} \right] = \prod_{N \geq i > j \geq 1} \exp \left[-\frac{u(r_{ij})}{kT} \right]. \quad (16.34)$$

При больших r каждый сомножитель стремится к 1, поэтому довольно удобно выделить единицу из экспоненты и определить *функцию Майера*¹⁾ следующим образом:

$$f(r_{ij}) = f_{ij} = \exp \left[-\frac{u(r_{ij})}{kT} \right] - 1. \quad (16.35)$$

При малых r потенциал стремится к бесконечности, а функция Майера — к -1; при больших r и потенциал, и функция Майера довольно быстро стремятся к нулю. На рис. 16.2 изображены функции Майера для некоторых межмолекулярных потенциалов.

Подставляя определение (16.35) и разложение (16.34) в определение конфигурационного интеграла, находим:

$$Z_{\text{конф}} = \int \prod_{N \geq i > j \geq 1} (1 + f_{ij}) d^{3N}q = \int \left(1 + \sum_{N \geq i > j \geq 1} f_{ij} + \sum \sum f_{ij} f_{i'j'} + \dots \right) d^{3N}q.$$

Скобка под знаком интеграла содержит $2^{N(N-1)/2}$ слагаемых, каждое из которых представляет собой либо функцию Майера для двух конкретных частиц, либо произведение нескольких (вплоть до N) таких функций.

¹⁾ Эту функцию ввел Г. Урселл, а Дж. Майер и М. Гёпперт-Майер использовали ее для построения общей статистической теории реальных газов. Иногда эту функцию называют функцией Урселла–Майера.

Введем еще одно, довольно грубое приближение, которое справедливо только для сильно разреженных газов, а именно: в последнем интеграле пренебрежем всеми произведениями функций Майера:

$$Z_{\text{конф}} \approx \int \left(1 + \sum_{N \geq i > j \geq 1} f_{ij} \right) d^{3N} q.$$

Это приближение означает, что в конфигурационном интеграле мы учитываем только те конфигурации, при которых две частицы находятся рядом, а остальные удалены друг от друга на значительные расстояния. Это соответствует состоянию сильно разреженного газа.

Полученный интеграл разбивается на два. Интеграл от 1 по координатам всех частиц равен V^N . Каждая функция Майера f_{ij} зависит от координат только двух частиц: i -й и j -й. Интеграл по координатам оставшихся $(N-2)$ частиц дает множитель V^{N-2} . В оставшемся интеграле по $d^3 q_i d^3 q_j$ можно перейти к сферическим координатам. В результате получим:

$$\int f_{ij} d^{3N} q = V^{N-2} \int f(|q_i - q_j|) d^3 q_i d^3 q_j = V^{N-1} \int 4\pi r^2 f(r) dr = V^{N-1} \beta$$

(последний интеграл обозначен буквой β). Таким образом, интегралы от индивидуальных функций Майера не зависят от номеров частиц (i и j). Число таких интегралов равно числу пар частиц, т. е. $N(N-1)/2 \approx N^2/2$, поэтому конфигурационный интеграл равен

$$Z_{\text{конф}} = V^N + V^{N-1} \frac{\beta N^2}{2} = V^N \left(1 + \frac{\beta N^2}{2V} \right). \quad (16.36)$$

Все термодинамические функции зависят от логарифма сумм по состояниям. При логарифмировании выражения (16.36) делается предположение о том, что $\beta N^2/2V \ll 1$.

Расчет конфигурационного интеграла при этих приближениях дает:

$$\ln Z_{\text{конф}} = N \ln V + \frac{\beta N^2}{2V}, \quad (16.37)$$

где параметр β определяется через межмолекулярный потенциал $u(r)$:

$$\beta = 4\pi \int_0^\infty r^2 \left[\exp \left(-\frac{u(r)}{kT} \right) - 1 \right] dr. \quad (16.38)$$

Для плотных газов, в которых учитываются все возможные конфигурации, сложный расчет конфигурационного интеграла в приближении парных потенциалов приводит к выражению:

$$\ln Z_{\text{конф}} = N \left(\ln V + \frac{\beta N}{2V} + \sum_{k=2}^{N-1} \frac{\beta_k}{k+1} \left(\frac{N}{V} \right)^k \right), \quad (16.39)$$

где параметры β_k , называемые групповыми интегралами, описывают конфигурации, в которых образуются группы из $(k+1)$ частиц.

В этих расчетах не рассматривалась внутренняя структура молекул реальных газов. Учет внутренних степеней свободы реальных газов осуществляется точно так же, как и для идеальных, по формулам (16.15)–(16.22).

Теперь мы можем получить вириальное уравнение состояния реальных газов. Для сильно разреженных газов оно следует из формулы (16.37). Дифференцируя логарифм конфигурационного интеграла по объему, находим:

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{конф}}}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} - \frac{kT\beta N^2}{2V^2} = \frac{NkT}{V} \left(1 - \frac{\beta N}{2V} \right). \quad (16.40)$$

Сравнивая это уравнение с вириальным уравнением состояния реального газа (2.10.а), находим статистическое выражение для второго вириального коэффициента реального газа:

$$B_2 = -\frac{\beta N}{2} = 2\pi N \int_0^\infty r^2 \left[1 - \exp \left(-\frac{u(r)}{kT} \right) \right] dr. \quad (16.41)$$

Эта красивая формула связывает макроскопическую физико-химическую величину — второй вириальный коэффициент — с микроскопическими параметрами, точнее, с параметрами межмолекулярного потенциала. Измеряя зависимость B_2 от температуры и задав функциональную форму межмолекулярного потенциала, можно определить параметры потенциала.

Для вывода уравнения состояния сжатого реального газа используем соответствующий конфигурационный интеграл (16.39). Дифференцируя это выражение по объему, получаем полное вириальное разложение:

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{конф}}}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} \left(1 - \frac{\beta N}{2V} - \sum_{k=2}^{N-1} \frac{k\beta_k}{k+1} \left(\frac{N}{V} \right)^k \right). \quad (16.42)$$

Отсюда следует общее выражение для всех вириальных коэффициентов через групповые интегралы:

$$B_{k+1} = -\frac{k\beta_k}{k+1} N^k. \quad (16.43)$$

Частным случаем этой общей формулы является формула (16.41) для второго вириального коэффициента, полученная в приближении сильно разреженного газа.

Таким образом, статистическая термодинамика позволяет дать теоретическое обоснование вириальному разложению и прояснить физический смысл вириальных коэффициентов: k -й вириальный коэффициент описывает вклад в давление, который создают межмолекулярные взаимодействия в группах из k молекул.

Покажем теперь, как можно вывести конкретное уравнение состояния реального газа — уравнение Ван-дер-Ваальса. Вывод основан на расчете конфигурационного интеграла в *приближении среднего поля*. В этом приближении считается, что каждая молекула движется в постоянном потенциальном поле Φ , создаваемом остальными молекулами. Конфигурационный интеграл (16.29) в среднем поле разбивается на произведение интегралов по координатам от-

дельных частиц:

$$Z_{\text{конф}} = \left(\int_{V_1} \exp \left[-\frac{\Phi}{kT} \right] d^3q \right)^N = V_1^N \exp \left[-\frac{N\Phi}{kT} \right], \quad (16.44)$$

причем интегрирование проводится по всему объему за вычетом собственного объема молекул: $V_1 = V - Nb$.

Среднее поле рассчитывают, интегрируя потенциал парного взаимодействия (см. рис. 16.2, табл. 16.3) по всей области притяжения и умножая на плотность частиц. Для расчета выберем потенциал Сазерленда с $m = 6$:

$$\Phi = \frac{N}{V} \int_{r_0}^{\infty} u(r) 4\pi r^2 dr = \frac{N}{V} \int_{r_0}^{\infty} \left(-u_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right) 4\pi r^2 dr = -\frac{aN}{V},$$

где $a = u_0 \frac{4}{3} \pi r_0^3$ — параметр, характеризующий силу притяжения молекул. Подставляя Φ в уравнение (16.44), находим конфигурационный интеграл:

$$Z_{\text{конф}} = (V - Nb)^N \exp \left(\frac{N^2 a}{V k T} \right). \quad (16.45)$$

От этого выражения берем натуральный логарифм и дифференцируем по объему:

$$\begin{aligned} \ln Z_{\text{конф}} &= N \ln (V - Nb) + \frac{N^2 a}{V k T}, \\ p &= kT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{конф}}}{\partial V} \right)_T = \frac{N k T}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}. \end{aligned} \quad (16.46)$$

Это и есть уравнение Ван-дер-Ваальса, в котором параметр a связан с амплитудой потенциала притяжения между молекулами, а параметр b характеризует объем, занимаемый одной молекулой.

Статистическая термодинамика адсорбции

Статистическая термодинамика позволяет находить уравнение состояния вещества не только в объеме, но и на поверхности. Рассмотрим адсорбцию идеального газа. Пусть на однородной поверхности находится N адсорбционных центров, из которых N_1 заняты молекулами газа. Обозначим внутреннюю сумму по состояниям молекулы газа $Q_{\text{вн}}$. Число распределений молекул газа по адсорбционным центрам равно

$$\frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}.$$

Общая сумма по состояниям газа на поверхности равна произведению всех внутренних сумм по состояниям на число распределений (как в модели решеточного газа, но с той разницей, что частицы, фиксированные на поверхности, различимы; см. ч. 2, пример 16-3):

$$Z_{\text{пов}} = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} Q_{\text{вн}}^{N_1}.$$

Найдем химический потенциал вещества на поверхности:

$$F_{\text{пов}} = -kT \ln Z_{\text{пов}} = -kT [N \ln N - N_1 \ln N_1 - (N - N_1) \ln(N - N_1) + N_1 \ln Q_{\text{вн}}],$$

$$\begin{aligned} \mu_{\text{пов}} = N_A \left(\frac{\partial F_{\text{пов}}}{\partial N_1} \right)_{V,T} &= RT [\ln N_1 + 1 - \ln(N - N_1) - 1 - \ln Q_{\text{вн}}] = \\ &= RT \left[\ln \frac{N_1}{N - N_1} - \ln Q_{\text{вн}} \right] = RT \left[\ln \frac{\Theta}{1 - \Theta} - \ln Q_{\text{вн}} \right], \end{aligned}$$

где Θ — степень заполнения поверхности молекулами газа

$$\Theta = \frac{N_1}{N}.$$

Пусть в газовой фазе находится N_2 молекул. Статистическая сумма газа:

$$Z_{\text{газ}} = \frac{[Q_{\text{пост}} Q_{\text{вн}}]^{N_2}}{N_2!}.$$

Найдем химический потенциал вещества в газовой фазе:

$$\begin{aligned} F_{\text{газ}} &= -kT \ln Z = -kT [N_2 \ln Q_{\text{пост}} + N_2 \ln Q_{\text{вн}} - (N_2 \ln N_2 - N_2)], \\ \mu_{\text{газ}} &= N_A \left(\frac{\partial F_{\text{газ}}}{\partial N_2} \right)_{V,T} = RT (-\ln Q_{\text{пост}} - \ln Q_{\text{вн}} + \ln N_2). \end{aligned}$$

При равновесии потенциалы вещества в газовой фазе и на поверхности равны:

$$\mu_{\text{газ}} = \mu_{\text{пов}},$$

откуда

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = \frac{N_2}{Q_{\text{пост}}}. \quad (16.47)$$

Поступательная сумма прямо пропорциональна объему и, следовательно, обратно пропорциональна давлению, поэтому

$$\frac{N_2}{Q_{\text{пост}}} = K_L p, \quad (16.48)$$

где мы обозначили коэффициент пропорциональности K_L .

Из соотношений (16.47) и (16.48) следует зависимость степени заполнения поверхности от давления вещества в газовой фазе:

$$\Theta = \frac{K_L p}{1 + K_L p}. \quad (16.49)$$

Это изотерма адсорбции Ленгмюра (10.17.а). Из вывода видно, что внутренние степени свободы газа не влияют на уравнение адсорбции.

Мы рассмотрели только идеальные и некоторые простейшие неидеальные системы. На самом деле область применимости статистической термодинамики гораздо шире. Но и приведенных примеров достаточно, чтобы понять, как используя законы больших чисел статистическая теория позволяет связать внутреннее строение вещества с его термодинамическими свойствами и тем самым привести к гораздо более глубокому пониманию и обоснованию классической термодинамики.

Глава V

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

§ 17. Основные понятия химической кинетики

С помощью химической термодинамики можно определить направление любого химического процесса и его результат при заданных условиях. Термодинамика, однако, ничего не может сказать о том, осуществим ли практически данный процесс и за какое время он закончится. Например, смесь газообразных водорода и кислорода термодинамически неустойчива и должна самопроизвольно превращаться в воду, однако без внешнего воздействия и в отсутствие катализатора водород с кислородом практически не будут реагировать даже в течение миллионов лет. Время в химию вводит *химическая кинетика* — наука, предметом изучения которой служат изменяющиеся во времени системы.

Химическая кинетика — раздел физической химии, изучающий скорости и механизмы химических реакций.

Времена протекания химических реакций изменяются в огромном диапазоне — от 10^{-14} с до миллионов лет. Именно химическая кинетика позволяет определить, как быстро идет конкретная реакция в конкретных условиях и какие надо создать условия, чтобы она пошла быстрее, если реакция полезная, или медленнее, если реакция нежелательна.

Более конкретно, химическая кинетика с помощью своих экспериментальных и теоретических методов решает следующие основные задачи:

- измерение скорости реакции и выявление ее зависимости от условий эксперимента — температуры, концентраций веществ, давления;
- установление механизма химической реакции по экспериментальным данным и определение характеристик элементарных процессов, ее составляющих;
- установление связи между строением вещества и его реакционной способностью; неэмпирический расчет характеристик элементарных процессов.

Главная задача химической кинетики, как и химической термодинамики, — **построение модели химического процесса** на основе экспериментальных данных. Однако для этого кинетика пользуется совсем другим языком. Основные различия между химической термодинамикой и кинетикой заключаются в следующем.

1) В химической термодинамике нет переменной времени, она предсказывает только конечный результат процесса, а химическая кинетика изучает изменяющиеся во времени (динамические) системы.

2) Равновесные свойства определяются состоянием как исходных веществ, так и продуктов реакции. Для термодинамики важны левая и правая части

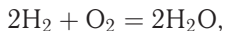
химического уравнения. Скорость элементарной реакции определяется только состоянием исходных веществ и условиями эксперимента. Для кинетики важна только левая часть уравнения реакции.¹⁾

3) При термодинамическом описании процесса оперируют активностями веществ, при кинетическом — их концентрациями.

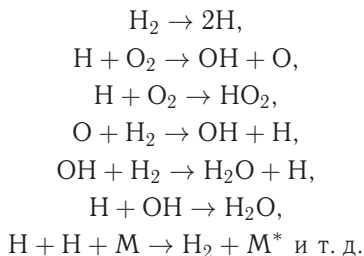
Во многих сложных процессах, включающих обратимые реакции, кинетические и термодинамические характеристики оказываются тесно связанными друг с другом. В дальнейшем, там где это возможно, мы будем постоянно подчеркивать эту связь.

В определение химической кинетики входят два основных понятия — «скорость реакции» и «механизм реакции». Рассмотрим их подробно. Начнем со второго понятия, которое основано на определенной классификации химических реакций.

Химические реакции редко протекают именно так, как их описывает стехиометрическое уравнение, которое отражает лишь суммарный результат реакции и характеризует количественное соотношение между реагентами и продуктами. Почти все реакции включают сложную последовательность отдельных стадий. Как правило, кроме продуктов и реагентов в реакции участвуют также промежуточные вещества (*интермедиаты*), которые образуются из реагентов. Интермедиаты обычно неустойчивы и, реагируя как между собой, так и с реагентами, достаточно быстро превращаются в другие интермедиаты или в продукты. Так, реакция водорода с кислородом описывается простым суммарным уравнением



но включает довольно много отдельных стадий:



Все эти реакции протекают с разными скоростями и вносят разный вклад в суммарный результат, однако для более полного кинетического описания надо учесть как можно большее число существенных стадий.

Одностадийные реакции, протекающие без образования интермедиатов, называют *элементарными*. Реакции, включающие две или более элементарных стадий, считают *сложными*. По стехиометрическому уравнению реакции нельзя определить, является она элементарной или сложной. Для этого требуется тщательный кинетический анализ.

Механизм реакции — это совокупность элементарных реакций, которые реализуют стехиометрическое превращение реагентов в продукты. Многие ре-

¹⁾ Исключение составляют автокаталитические реакции, скорость которых зависит и от концентрации продукта.

акции включают всего 2–3 элементарные стадии, хотя существуют реакции, состоящие из нескольких десятков стадий.

Существует более строгое определение элементарной реакции, основанное на рассмотрении энергетической кривой химической реакции (см. § 25). Химическая реакция начинается с разрыва химических связей в молекулах реагентов, что требует затраты энергии, поэтому между реагентами и продуктами всегда существует энергетический барьер (или несколько барьеров). Конфигурацию ядер вблизи этого барьера называют *переходным состоянием* между реагентами и продуктами (синонимы — *переходный комплекс*, *активированный комплекс*) (рис. 17.1).

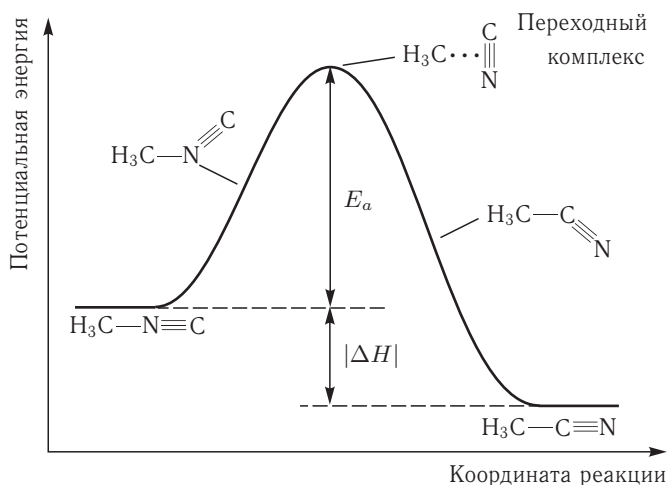
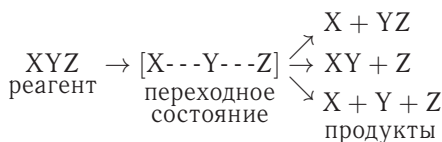


Рис. 17.1. Энергетическая кривая реакции изомеризации метилизотиоцианида. E_a — энергия активации, ΔH — тепловой эффект реакции

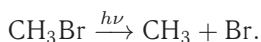
Элементарная реакция — это единичный акт образования и (или) разрыва химической связи, протекающий через образование переходного комплекса. Ей соответствует единственный максимум на энергетической кривой. Сложные реакции имеют несколько максимумов (рис. 17.2).

Число частиц, участвующих в элементарной реакции, называют *молекулярностью* реакции. Элементарные реакции бывают только трех типов.

1) *Мономолекулярные* реакции — элементарные реакции распада и изомеризации, в которых участвует только одна молекула:



Разрыв связей в исходной молекуле происходит под действием света или при нагревании, например:



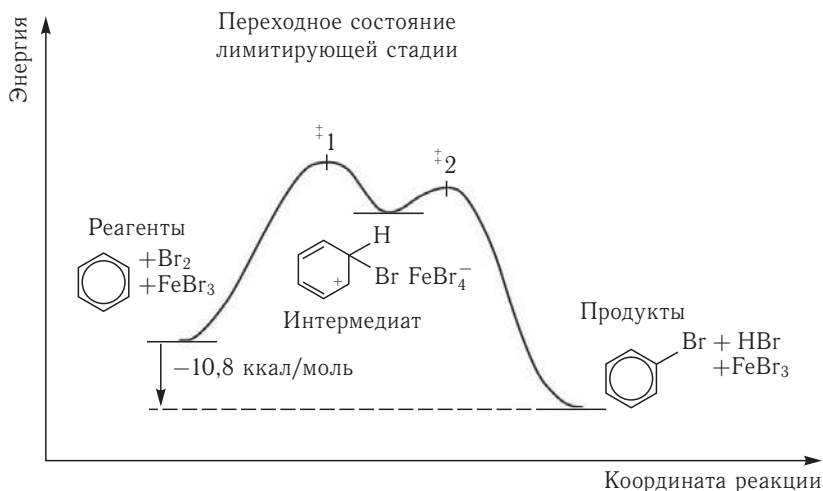
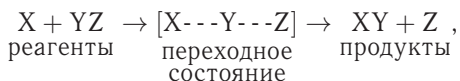
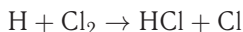


Рис. 17.2. Бромирование бензола протекает в две стадии, поэтому на энергетической кривой имеются два максимума (1 и 2). Промежуточный минимум соответствует интермедиату

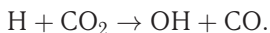
2) В *бимолекулярных* реакциях происходит столкновение двух частиц:



при этом разрываются одни связи и одновременно образуются другие, например:

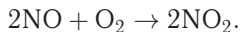


или



Бимолекулярные реакции — самый распространенный тип элементарных реакций.

3) В *тримолекулярных* реакциях одновременно сталкиваются три молекулы, например:



Скорость химической реакции r (от англ. *rate* — скорость) определяют как число элементарных актов, происходящих в единицу времени в единице реакционного пространства (объема или поверхности). Для реакций, протекающих в растворе или в газовой фазе,

$$r = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt}, \quad (17.1.a)$$

для реакций на поверхности

$$r = \frac{1}{S} \frac{dN}{dt}. \quad (17.1.b)$$

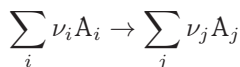
Аналогичным образом можно определить скорость реакции по любому из участников реакции. Скорость по i -му веществу равна изменению числа моле-

кул (или числа молей n) этого вещества в единицу времени в единице объема:

$$r_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} \stackrel{V=\text{const}}{=} \pm \frac{dc_i}{dt}. \quad (17.1.в)$$

Знак плюс используют, если скорость определяют по продукту, а минус — если по исходному веществу. Если реакция протекает при постоянном объеме, то скорость по веществу выражают через молярную концентрацию: $c = n/V$.¹⁾

Общую скорость реакции можно выразить через скорость по любому веществу, используя стехиометрические коэффициенты, которые связывают между собой количества реагентов и продуктов. Так, для реакции



эта связь имеет вид:

$$r = \frac{1}{\nu_i} r_{A_i} = \frac{1}{\nu_j} r_{A_j} \quad (17.2)$$

для любых i и j . Стехиометрические соотношения между веществами дают возможность описать протекание реакции с помощью одной-единственной величины — химической переменной ξ (см. § 4), поэтому общую скорость реакции можно выразить через производную этой величины по времени:

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}. \quad (17.1.г)$$

Понятие «общая скорость реакции» строго определено только для элементарных процессов. Для сложной реакции, включающей ряд промежуточных стадий и/или побочных процессов, не описываемых стехиометрическим уравнением, значения скорости реакции, определенные по разным веществам, могут не совпадать друг с другом, и тогда понятие «скорость реакции» не имеет четкого смысла, можно говорить только о скорости по конкретному веществу (см. далее).

На практике среднюю скорость за время Δt часто определяют через конечные разности, например (рис. 17.3):

$$\bar{r}_i = \pm \frac{\Delta c_i}{\Delta t}. \quad (17.3)$$

Для реакций, протекающих в газовой фазе, концентрация вещества прямо пропорциональна парциальному давлению, поэтому скорость можно выражать также через давления. Скорость реакции — размерная величина; ее типичные размерности: моль \cdot л⁻¹ \cdot с⁻¹, моль \cdot см⁻³ \cdot с⁻¹, Па \cdot с⁻¹ и др.

Обратите внимание, что скорость реакции не остается постоянной в течение реакции: обычно она больше всего в начале и близка к нулю в конце реакции, когда реагентов уже почти не осталось.

Многие практически важные химические реакции протекают в промышленных реакторах, работающих в режиме потока газа. В этом случае объем газов не является постоянным и скорость реакции определяется наиболее общим выражением (17.1.а). Рассмотрим некоторые особенности реакций в потоке на примере реакции

¹⁾ Во многих учебных изданиях, включая настоящее, молярную концентрацию обозначают также квадратными скобками: $c_A \equiv [A]$.

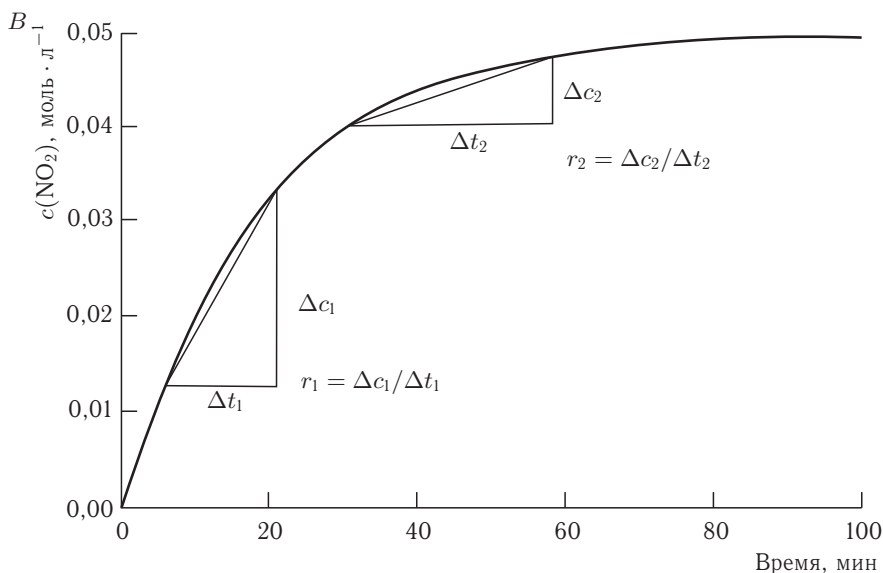


Рис. 17.3. Графическое определение скорости образования NO_2 при распаде N_2O_5 . В начале реакции скорость больше, чем в середине или в конце процесса

разложения: $\text{A} \rightarrow \text{P}$. Обозначим линейную координату l , а линейную скорость потока U , тогда из закона сохранения вещества A следует соотношение:

$$r = -\frac{\partial c_{\text{A}}}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial l}(c_{\text{A}}U), \quad (17.4)$$

которое называют *уравнением непрерывности*. В условиях стационарности, когда в любом элементе объема концентрация не зависит от времени:

$$\frac{\partial c_{\text{A}}}{\partial t} = 0, \quad (17.5)$$

концентрация вещества и скорость зависят только от координаты l , а выражение для скорости реакции имеет вид

$$r = -\frac{\partial}{\partial l}(c_{\text{A}}U). \quad (17.6)$$

Если концентрацию и скорость потока выразить через объем:

$$\begin{aligned} c_{\text{A}} &= \frac{n_{\text{A}}}{V}, \\ U &= \frac{V}{\rho}, \end{aligned} \quad (17.7)$$

где ρ — площадь сечения реактора, и подставить формулы (17.7) в уравнение (17.6), получим окончательное выражение для скорости реакции в потоке в условиях стационарного режима:

$$r = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial n_{\text{A}}}{\partial l}. \quad (17.8)$$

Это выражение по форме похоже на определение (17.1.а) с той разницей, что вместо объема системы в знаменателе стоит площадь сечения, а производная по времени заменена на производную по линейной координате.

Для экспериментального измерения скорости реакции находят зависимость концентрации хотя бы одного из участников реакции от времени. Молярную концентрацию веществ измеряют по их физическим свойствам, зависящим от

концентрации: объему, давлению, электропроводности, электродному потенциалу, оптической плотности, сигналам ЯМР или ЭПР. Если в реакции участвуют оптически активные вещества, то их концентрацию можно определить по углу оптического вращения. Именно так немецкий химик Л. Вильгельми в 1850 г. впервые в истории химии измерил скорость реакции. Он изучал скорость реакции гидролиза сахарозы и нашел зависимость концентрации сахарозы от времени.

Измеряя зависимость концентрации от времени, $c = f(t)$, получают *кинетические кривые*. Несмотря на большое разнообразие химических реакций, число принципиально различных кинетических кривых невелико — их основные типы приведены на рис. 17.4.

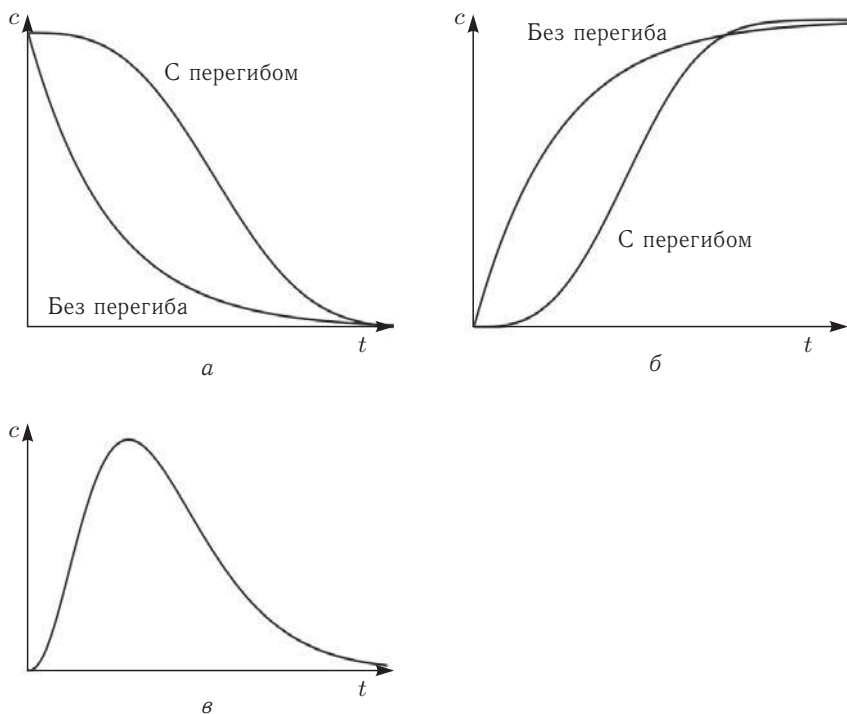


Рис. 17.4. Типичные кинетические кривые для реагентов (а), продуктов (б), интермедиатов (в)

Кинетические кривые можно рассчитать теоретически, используя законы и принципы химической кинетики. К ним относятся закон действующих масс, принцип независимости химических реакций, принцип лимитирующей стадии, принцип детального равновесия. Рассмотрим подробно первые два из них, а к остальным обратимся позднее, по ходу изложения.

Закон действующих масс

Скорость реакции в общем случае зависит от многих факторов — природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, наличия катализатора.

Зависимость скорости реакции от концентрации описывается основным постулатом химической кинетики — *законом действующих масс*:

Скорость элементарной реакции пропорциональна произведению текущих концентраций каждого из реагентов в степенях, равных молекулярности по данному веществу.

$$\text{Для элементарной реакции } \sum_i \nu_i A_i \rightarrow \sum_j \nu_j A_j$$

$$r = k c_{A_1}^{\nu_1} \dots c_{A_n}^{\nu_n}. \quad (17.9.a)$$

Коэффициент пропорциональности k называют *константой скорости реакции*. Для элементарных реакций k зависит только от температуры. Показатель степени ν_i называют *порядком реакции* по i -му веществу, а сумму $\sum_i \nu_i$ — *общим порядком реакции*. Для элементарной реакции порядок по веществу равен стехиометрическому коэффициенту, а общий порядок равен молекулярности.

Формулы вида (17.9.a), выражающие зависимость скорости реакции от концентраций, называют *кинетическими уравнениями*. Это — точные уравнения, так как для элементарных реакций закон действующих масс выполняется строго. Решая численно или аналитически системы таких уравнений, находят теоретические кинетические кривые — это необходимо для решения обратной кинетической задачи (см. далее).

Закон действующих масс сформулировали в 60-х гг. XIX в. на основании экспериментальных исследований норвежские ученые — математик К. Гульдберг и химик П. Вааге. Они изучали обратимые реакции и, анализируя выражение для константы равновесия, предложили связать скорость прямой и обратной реакций с действующими массами (так в то время называли концентрации) реагирующих веществ.¹⁾

В зависимости от молекулярности элементарной реакции закон действующих масс может иметь следующий вид:

$$r = k c_X \text{ (мономолекулярные реакции);}$$

$$r = k c_X c_Y \text{ или } r = k c_X^2 \text{ (бимолекулярные реакции);}$$

$$r = k c_X c_Y c_Z \text{ или } r = k c_X^2 c_Y, \quad r = k c_X c_Y^2,$$

$$r = k c_X^3 \text{ (тримолекулярные реакции).}$$

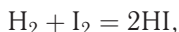
У сложных реакций четко можно определить только скорость реакции по веществу. Для этого используют *принцип независимости химических реакций*:

Если в системе протекает несколько реакций, то каждая из них подчиняется основному постулату химической кинетики (17.9.a) независимо от других реакций.

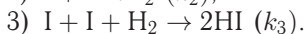
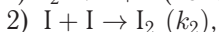
При этом константа скорости каждой реакции *не зависит* от наличия остальных реакций, но текущая концентрация вещества рассчитывается с учетом всех реакций.

¹⁾ Интересно, что Гульдберг и Вааге опубликовали свою работу на норвежском языке и она оставалась незамеченной научным сообществом до тех пор, пока через несколько лет ее не перевели на немецкий язык.

Рассмотрим в качестве примера реакцию образования иодоводорода из простых веществ



которая включает три элементарные стадии:



Интермедиатом здесь служит атомарный иод, который участвует во всех трех реакциях. Согласно принципу независимости, скорость по атомарному иоду равна

$$r_{\text{I}} = \frac{dc_{\text{I}}}{dt} = 2r_1 - 2r_2 - 2r_3 = 2k_1c_{\text{I}_2} - 2k_2c_{\text{I}}^2 - 2k_3c_{\text{I}}^2c_{\text{H}_2}.$$

Сравним теперь скорости реакции по реагентам и по продукту:

$$r_{\text{H}_2} = -\frac{dc_{\text{H}_2}}{dt} = r_3,$$

$$r_{\text{I}_2} = -\frac{dc_{\text{I}_2}}{dt} = r_1 - r_2,$$

$$r_{\text{HI}} = \frac{dc_{\text{HI}}}{dt} = 2r_3.$$

Мы видим, что скорость реакции, определенная по иодоводороду и водороду, одна и та же (с учетом коэффициента 2), но отличается от скорости по молекулярному иоду. Все три величины совпадают друг с другом только в том случае, когда $r_1 - r_2 = r_3$, т. е. $r_1 = 0$ и концентрация интермедиата постоянна. Это возможно, если интермедиат обладает высокой реакционной способностью и не успевает накопиться в реакционной системе (см. § 22).

Если же в сложной реакции образуются устойчивые интермедиаты или побочные продукты, скорость расходования реагента не будет совпадать со скоростью образования продукта, и однозначно определить скорость реакции нельзя.

Тем не менее кинетические уравнения для сложных реакций часто записывают в виде степенной функции от концентраций, как и для элементарных реакций:

$$r = k_{\text{экс}} c_{\text{A}_1}^{x_1} \dots c_{\text{A}_n}^{x_n}, \quad (17.9.6)$$

В этом случае экспериментально измеряемая константа скорости является комбинацией констант скорости отдельных стадий и, кроме того, может зависеть не только от температуры, но и от концентрации некоторых веществ. Порядок сложной реакции по веществу, x_i , в общем случае никак не связан с коэффициентом в уравнении реакции, а представляет собой чисто эмпирический параметр.¹⁾ Общий порядок сложной реакции, как и порядок по любому веществу, может быть положительным или отрицательным, целым или дробным. Размерность константы скорости зависит от общего порядка реакции.

¹⁾ Порядок по веществу может совпадать со стехиометрическим коэффициентом даже для сложной реакции. Например, реакция образования иодоводорода $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ имеет второй порядок: $r = kc_{\text{H}_2}c_{\text{I}_2}$. На этом основании данную реакцию долгое время считали элементарной, однако детальные исследования показали, что она имеет сложный характер.

Если реакция проводится в условиях, когда концентрация одного из реагирующих веществ поддерживается постоянной, то эта концентрация включается в наблюдаемую константу скорости. В таком случае вместо общего порядка говорят о *псевдопорядке* реакции.

Раздел кинетики, в котором скорости реакций определяют на основании закона действующих масс, называют *формальной кинетикой*.

Прямая и обратная задачи химической кинетики

Результатом кинетического исследования является модель химической реакции. Кинетическая модель — это система уравнений, позволяющая определить зависимость концентраций всех участников реакции (включая интермедиаты) от времени в каждой точке пространства.

В простейшем случае закрытой, пространственно однородной системы концентрации веществ зависят только от времени. Сложную реакцию представляют в виде совокупности элементарных реакций, а кинетическое описание процесса основано на двух постулатах химической кинетики: законе действующих масс и принципе независимости химических реакций. Если в системе протекают m элементарных реакций, в которых участвуют n веществ, то при постоянном объеме кинетические уравнения имеют вид

$$\frac{dc_i(t)}{dt} = \sum_{j=1}^m \nu_{ij} r_j, \quad i = 1, \dots, n, \quad (17.10)$$

где ν_{ij} — стехиометрический коэффициент i -го вещества в j -й элементарной реакции, r_j — скорость j -й элементарной реакции, которая описывается выражением (17.9.а). Стехиометрические коэффициенты имеют положительный знак для продуктов реакции и отрицательный — для реагентов.

В открытых пространственно неоднородных системах модели становятся более сложными, так как необходимо учитывать явление диффузии. В этих случаях в правую часть уравнений (17.10) добавляются слагаемые, описывающие массоперенос, а концентрации зависят не только от времени, но и от пространственных координат, например:

$$\frac{\partial c_i(x, t)}{\partial t} = \sum_{j=1}^m \nu_{ij} r_j + D_i \frac{\partial^2 c_i(x, t)}{\partial x^2}, \quad (17.11)$$

где D_i — коэффициент диффузии i -го вещества. Если реакция к тому же происходит в неизотермических условиях, то дифференциальные уравнения включают зависимость температуры от координат и времени, а константы скорости рассматриваются как функции температуры. В этой главе мы, за редкими исключениями, будем рассматривать только пространственно однородные изотермические системы.

Прямая задача химической кинетики заключается в решении системы уравнений вида (17.10) и (17.11) при заданных начальных и граничных условиях и определении зависимости концентраций веществ от времени и координат. В простейшем случае входная информация для решения прямой задачи — механизм реакции, значения констант скорости и начальные концентрации веществ. Решая уравнения (17.10), получают кинетические кривые, отражающие временную эволюцию системы, $c_i(t)$. Параметрами модели служат константы скорости.

Кинетические уравнения допускают аналитическое решение лишь в самых простых случаях, которые мы рассмотрим в §18 и §21. В остальных случаях решение находят с помощью численных методов. Существуют специальные пакеты программ для численного решения кинетических уравнений. Некоторые из них являются коммерческими, например ChemKin (<http://www.reactiondesign.com/>), другие доступны свободно. К последним относится программа KINET, разработанная на химическом факультете МГУ (<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/phys.html>).

Обратная задача состоит в определении кинетических параметров системы по экспериментальным данным. В простейшем случае требуется определить значения констант скорости при заданной температуре по кинетическим кривым одного или нескольких веществ. В качестве критерия близости рассчитанных и экспериментальных кинетических кривых используют сумму квадратов разностей вычисленных и измеренных концентраций в некоторые моменты времени t_i :

$$S(k_1, \dots, k_m) = \sum_i [c_{\text{расч}}(t_i; k_1, \dots, k_m) - c_{\text{эксп}}(t_i)]^2. \quad (17.12)$$

Обратная задача сводится к поиску минимума величины S как функции констант скорости k_i .

Обратная задача химической кинетики имеет важнейшее прикладное значение, например, в энзимологии и фармакокинетике — разделах кинетики, связанных с химическими реакциями в живых организмах. Очень существенным является тот факт, что в кинетике решение обратной задачи принципиально неоднозначно — одним и тем же кинетическим кривым могут соответствовать разные константы скорости. Пример подобной неоднозначности мы рассмотрим в §21.

§ 18. Кинетика реакций целого порядка

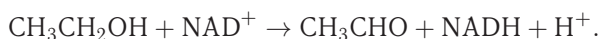
В этом параграфе на основе закона действующих масс мы составим и решим кинетические уравнения для необратимых реакций целого порядка. Начнем с реакций в закрытых системах, протекающих при постоянном объеме.

Реакции нулевого порядка

Скорость этих реакций не зависит от концентрации:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k, \\ [A] &= [A]_0 - kt, \end{aligned} \quad (18.1)$$

где $[A]$ — текущая концентрация исходного вещества, $[A]_0$ — начальная концентрация. Большинство известных реакций нулевого порядка представляют собой гетерогенные процессы, например разложение на платиновой проволоке оксида азота(I) ($2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$) или аммиака ($2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$). Нулевой порядок имеют также элементарные фотохимические процессы (§25). Гомогенные реакции могут иметь нулевой псевдопорядок при избытке одного из реагентов. Примером служит окисление этанола в печени под действием фермента алкогольдегидрогеназы:



При избытке спирта и при постоянной концентрации NAD^+ эта реакция имеет нулевой порядок. Кинетические кривые для реагента и продукта приведены на рис. 18.1.

Обратная задача для реакции 0-го порядка решается легко: константа скорости равна абсолютному значению тангенса угла наклона кинетической кривой.

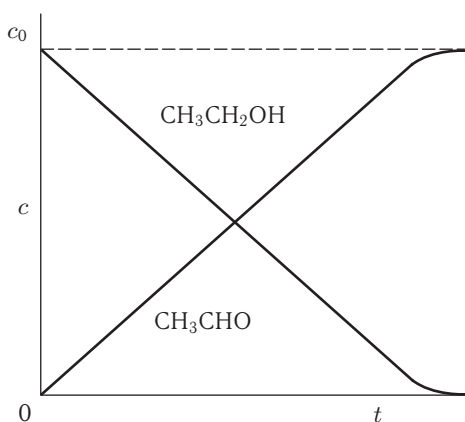


Рис. 18.1. Кинетические кривые для реакции нулевого порядка

Реакции первого порядка.

В реакциях типа $A \rightarrow P$ скорость прямо пропорциональна концентрации:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]. \quad (18.2)$$

При решении кинетических уравнений встречаются следующие обозначения: начальная концентрация $[A]_0 = a$, текущая концентрация $[A] = a - x(t)$, где $x(t)$ — концентрация прореагировавшего вещества A . В этих обозначениях кинетическое уравнение для реакции первого порядка и его решение имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k(a - x), \\ x(t) &= a(1 - e^{-kt}). \end{aligned} \quad (18.3)$$

Решение кинетического уравнения записывают и в другом виде, удобном для оценки порядка реакции:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]}. \quad (18.4)$$

Из условия материального баланса следует, что сумма концентраций реагента и продукта постоянна: $[A] + [P] = a$. Концентрация реагента экспоненциально падает со временем, а продукта — растет (рис. 18.2), причем скорость роста по мере протекания реакции уменьшается до нуля:

$$\begin{aligned} [A] &= [A]_0 e^{-kt}, \\ [P] &= [A]_0 (1 - e^{-kt}). \end{aligned} \quad (18.5)$$

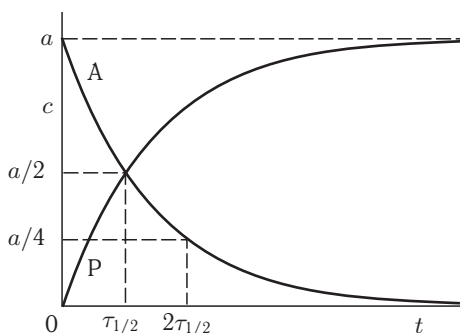


Рис. 18.2. Кинетические кривые для реакции первого порядка (см. текст)

Время, за которое расходуется половина вещества А, называют *периодом полураспада* $\tau_{1/2}$. Он определяется уравнением $x(\tau_{1/2}) = a/2$ и равен

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (18.6)$$

Период полураспада для реакций первого порядка не зависит от начальной концентрации, он постоянен в течение всей реакции — это уникальное свойство, которое выделяет реакции первого порядка среди всех остальных.

Для характеристики кинетики реакций первого порядка используют и другой параметр — *время релаксации* τ , которое определяют как время, за которое концентрация реагирующего вещества уменьшается в e раз. С помощью этого параметра кинетику реакции первого порядка записывают в виде

$$[A] = [A]_0 e^{-t/\tau}. \quad (18.7)$$

Время релаксации равно обратной константе скорости, оно также не зависит от начальной концентрации:

$$\tau = \frac{1}{k}. \quad (18.8)$$

Интересно, что время релаксации совпадает со средним временем жизни реагента, которое определяют, рассматривая время как функцию концентрации ($c \equiv [A]$):

$$\langle t \rangle = \frac{\int_{c_\infty}^{c_0} t(c) dc}{c_0 - c_\infty} = \frac{\int_0^a t d(ae^{-kt})}{a} = \int_0^\infty k t e^{-kt} dt = \frac{1}{k}. \quad (18.9)$$

Обратную задачу для реакций первого порядка решают, представляя кинетические данные в полулогарифмических координатах: $\ln c - t$, где c — концентрация реагента. Отрезок, отсекаемый прямой линией на оси ординат, позволяет определить начальную концентрацию (она известна не всегда, так как наблюдения могут вестись не с самого начала реакции), а тангенс угла наклона — константу скорости.

Известно довольно много реакций первого порядка, например:

- разложение оксида азота(V) в растворе и в газовой фазе: $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$;
- инверсия тростникового сахара: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$;

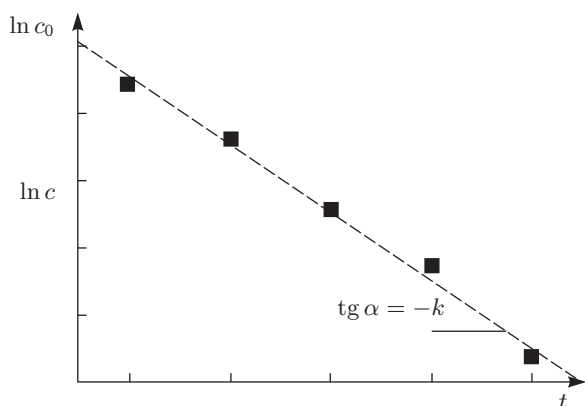


Рис. 18.3. Решение обратной задачи для реакции первого порядка

- мутаротация глюкозы;
- гидрирование этилена на никелевом катализаторе: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$;
- радиоактивный распад.

Реакции второго порядка

В реакциях типа $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P} + \dots$ скорость прямо пропорциональна произведению концентраций:

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{d[\text{B}]}{dt} = k[\text{A}][\text{B}]. \quad (18.10)$$

Начальные концентрации веществ: $[\text{A}]_0 = a$, $[\text{B}]_0 = b$; текущие концентрации: $[\text{A}] = a - x(t)$, $[\text{B}] = b - x(t)$.

При решении этого уравнения различают два случая.

1) Одинаковые начальные концентрации веществ А и В: $a = b$. К такому кинетическому типу относятся многие реакции димеризации $2\text{A} \rightarrow \text{P}$. Кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2. \quad (18.11)$$

Решение этого уравнения записывают в различных формах:

$$\begin{aligned} x(t) &= \frac{a^2 kt}{1 + akt}, \\ kt &= \frac{1}{a - x} - \frac{1}{a} = \frac{1}{[\text{A}]} - \frac{1}{[\text{A}]_0}, \\ [\text{A}] &= \frac{[\text{A}]_0}{1 + [\text{A}]_0 kt}. \end{aligned} \quad (18.12)$$

Период полупревращения веществ А и В одинаков и равен

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{ka}. \quad (18.13)$$

В отличие от реакций первого порядка, период полураспада зависит от начальной концентрации a : он не остается постоянным в течение реакции, а увеличивается по мере ее протекания (рис. 18.4).

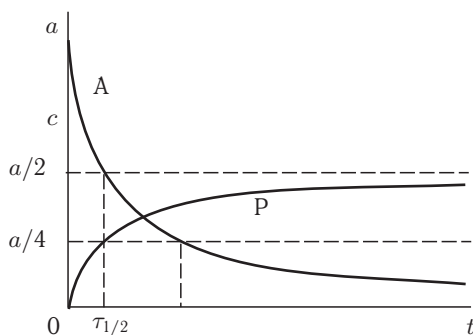


Рис. 18.4. Кинетические кривые для реакции 2-го порядка $2A \rightarrow P$

Для решения обратной задачи используют второе из уравнений (18.12) и представляют кинетические данные в координатах $1/c-t$, где c — концентрация реагента. Отрезок, отсекаемый прямой линией на оси ординат, равен $1/c_0$, а тангенс угла наклона — это константа скорости (рис. 18.5).

К реакциям данного типа относятся:

- газофазное разложение иодоводорода: $2HI \rightarrow H_2 + I_2$;
- разложение оксида азота(IV): $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$;
- разложение гипохлорит-иона в растворе: $2ClO^- \rightarrow 2Cl^- + O_2$;
- димеризация цикlopentadiена в жидкой или газовой фазе.

2) Начальные концентрации веществ А и В различны: $a \neq b$. Кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x). \quad (18.14)$$

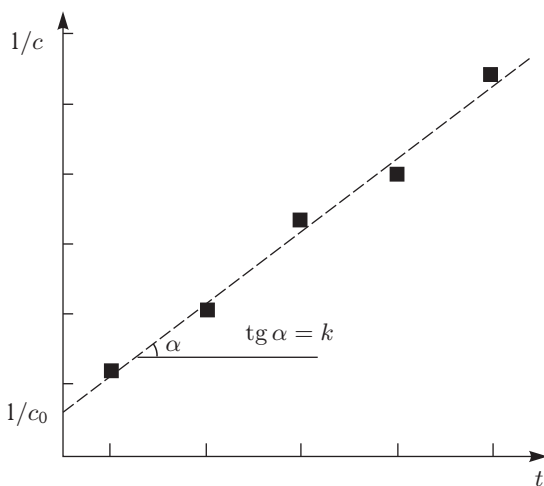


Рис. 18.5. Решение обратной задачи для реакции $2A \rightarrow P$

Это уравнение легко решается методом разделения переменных. Решение с начальным условием $x(0) = 0$ можно записать следующим образом:

$$kt = \frac{1}{a-b} \ln \left[\frac{(a-x)b}{a(b-x)} \right] = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \left[\frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} \right]. \quad (18.15)$$

или

$$\ln \frac{[A]}{[B]} = \ln \frac{[A]_0}{[B]_0} + ([A]_0 - [B]_0) kt. \quad (18.15.a)$$

Выражая x из (18.15), находим зависимость концентраций реагентов и продукта от времени:

$$\begin{aligned} [A] &= a - x(t) = (a-b) \left(1 - \frac{b}{b - a \exp[(a-b)kt]} \right), \\ [B] &= b - x(t) = b \frac{b-a}{b - a \exp[(a-b)kt]}, \\ [P] &= x(t) = b \left(1 - \frac{b-a}{b - a \exp[(a-b)kt]} \right). \end{aligned} \quad (18.16)$$

Периоды полураспада веществ А и В не равны друг другу: $\tau_{1/2}(A) \neq \tau_{1/2}(B)$.

Этот случай может реализоваться в следующих реакциях:

- газофазное образование иодоводорода: $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$;
- радикальные реакции, например $H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$;
- реакции Меншуткина: $R_3N + R'X \rightarrow R_3R'N^+X^-$.

Реакции n -го порядка: $nA \rightarrow P + \dots$

В общем случае для произвольного n запишем кинетическое уравнение в виде

$$r = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^n. \quad (18.17)$$

Его решение при начальном условии $x(0) = 0$ выглядит следующим образом:

$$kt = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right) \quad (18.18)$$

или

$$kt = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right).$$

Период полураспада вещества А обратно пропорционален $(n-1)$ -й степени начальной концентрации:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}}. \quad (18.19)$$

Это уравнение лежит в основе одного из методов определения порядка реакции (§ 19).

Уравнения (18.17)–(18.19) справедливы для любых n (в том числе нецелых!), кроме $n = 1$. При $n = 1$ раскрытие неопределенности приводит к уравнениям (18.4)–(18.6).

В реакциях первого порядка в открытой системе решение кинетического уравнения (17.8) зависит от числа продуктов реакции. Пусть в реакции $A \rightarrow B + \dots$ из одной молекулы А образуется $(1+\Delta\nu)$ молекул продуктов, а степень превращения А составляет x , тогда количество А и общее количество газов равны соответственно:

$$n_A = n_0(1-x), \quad (18.20.a)$$

$$n_A + \sum_j n_j = n_0(1-x) + n_0x(1+\Delta\nu) = n_0(1+x\Delta\nu). \quad (18.20.b)$$

Концентрацию исходного вещества выразим через парциальное давление, которое найдем по закону Дальтона:

$$c_A = \frac{p_A}{RT} = \frac{p}{RT} \frac{(1-x)}{(1+x\Delta\nu)}. \quad (18.21)$$

Подставляя соотношения (18.20.а) и (18.21) в общее кинетическое уравнение (17.8), получаем для реакции первого порядка дифференциальное уравнение, описывающее зависимость степени превращения x от координаты l вдоль потока в реакторе:

$$k \frac{p}{RT} \frac{(1-x)}{(1+x\Delta\nu)} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial x}{\partial l}, \quad (18.22)$$

где k — константа скорости, ρ — площадь сечения реактора. Это уравнение можно проинтегрировать методом разделения переменных при условии постоянства общего давления в реакторе (см. ч. 2, задачи 18-36, 18-37).

Аналогичным образом на основе уравнения (17.8) и законов идеального газа составятся и решаются кинетические уравнения для реакций других порядков в открытых системах.

§ 19. Методы определения порядка реакции

Общее кинетическое уравнение сложной реакции

$$r = k_{\text{экср}} [A_1]^{x_1} \dots [A_n]^{x_n} \quad (19.1)$$

содержит $(n+1)$ неизвестный параметр — константу скорости и n порядков по веществам. Для того чтобы в серии опытов уменьшить число определяемых порядков до одного, используют два общих приема.

1) *Метод понижения порядка*, или *метод изолирования Оствальда*. Все вещества, кроме одного (обозначим его просто А), берут в большом избытке, так что в течение реакции их концентрации остаются практически постоянными и их можно включить в константу скорости. В результате кинетическое уравнение принимает вид

$$r = k_{\text{эфф}} [A]^x, \quad (19.2)$$

где эффективная константа скорости содержит все избыточные концентрации. Анализ кинетической кривой позволяет найти порядок реакции x по веществу А.

При этом может возникнуть проблема, связанная с тем, что при избытке некоторых реагентов изменится механизм и реакция будет протекать по-другому, чем при стехиометрическом соотношении веществ. Эту трудность можно преодолеть и получить уравнение вида (19.2) следующим способом. Вместо одного опыта с избытками веществ проводят серию опытов, в которых начальные концентрации всех веществ, кроме одного, берут постоянными, а концентрацию одного вещества варьируют. В этой серии измеряют зависимость начальной скорости реакции от начальной концентрации варьируемого вещества:

$$r_0 = k_{\text{эфф}} [A]_0^x, \quad (19.2.a)$$

2) Для того чтобы по одной кинетической кривой найти общий порядок реакции $x_1 + \dots + x_n$, все вещества берут в стехиометрическом соотношении, тогда все текущие концентрации удастся выразить через единственную переменную — степень превращения. Вот как это делается. Рассмотрим реакцию

$\sum_i \nu_i A_i \rightarrow \sum_j \nu_j A_j$. Пусть начальные концентрации веществ пропорциональны стехиометрическим коэффициентам:

$$[A_i]_0 = \nu_i a, \dots, [A_n]_0 = \nu_n a,$$

где a — параметр, имеющий размерность концентрации и одинаковый для всех веществ в данном опыте. Пусть значение степени превращения (по сути, химической переменной) в момент времени t равно ξ , тогда текущие концентрации веществ, согласно уравнению реакции, равны

$$[A_i] = \nu_i a - \nu_i \xi, \dots, [A_n] = \nu_n a - \nu_n \xi.$$

Подставляя эти значения в кинетическое уравнение (19.1), находим:

$$r = k_{\text{эксп}} \nu_1^{x_1} \dots \nu_n^{x_n} (a - \xi)^{x_1 + \dots + x_n} = k_{\text{эфф}} (a - \xi)^{x_1 + \dots + x_n}, \quad (19.3)$$

Определяя по кинетической кривой зависимость скорости реакции r от степени превращения ξ , находят общий порядок реакции.

Кинетические уравнения (19.2)–(19.3) имеют тот же вид, что и общее уравнение для реакции n -го порядка (18.17), поэтому их последующий анализ будем проводить на основе точного решения (18.18) этого уравнения.

Рассмотрим теперь конкретные методы определения порядка реакции. Их подразделяют на дифференциальные и интегральные в зависимости от того, используется в них само кинетическое уравнение или его решение для обработки экспериментальных данных о зависимости концентраций реагирующих веществ от времени.

К *интегральным* методам относятся метод подстановки, метод Оствальда–Нойеса и метод полупревращения.

Метод подстановки заключается в том, что экспериментальные данные последовательно подставляют в решения кинетических уравнений для реакций целых порядков (от нулевого до третьего) и рассчитывают константу скорости. Если для выбранного порядка рассчитанные значения k приблизительно постоянны (с учетом разброса экспериментальных данных), то изучаемая реакция имеет данный порядок. Если же рассчитанные значения константы скорости систематически возрастают или убывают, то расчет повторяют для другого порядка. Если ни одно из кинетических уравнений не дает удовлетворительного результата, т. е. порядок реакции не является целым, это означает, что реакция описывается более сложным кинетическим уравнением. Метод подстановки дает надежные результаты для больших значений степени превращения.

Графический вариант метода подстановки заключается в представлении экспериментальных данных в соответствующих координатах для целых порядков (рис. 18.3 и 18.5):

для 0-го порядка: $[A] = [A]_0 - kt$;

для 1-го порядка: $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$;

для 2-го порядка: $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$;

для 3-го порядка: $\frac{1}{[A]^2} = \frac{1}{[A]_0^2} + 2kt$.

Если в координатах, соответствующих одному из порядков, получается линейная зависимость от времени, то изучаемая реакция имеет данный порядок.

Одновременно из тангенса угла наклона прямой в этом случае находят значение эффективной константы скорости.

В *методе Оствальда–Нойеса* используют зависимость периода превращения τ_α исходного вещества на определенную долю α от начальной концентрации. Подставляя $x = \alpha a$ в интегральное кинетическое уравнение (18.18) для реакции n -го порядка (напомним, что n не обязательно целое) находим:

$$\tau_\alpha = \frac{1}{k(n-1)a^{n-1}} \left(\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} - 1 \right) \sim \frac{1}{a^{n-1}}. \quad (19.4)$$

Соответственно, отношение периодов τ_α для двух начальных концентраций a_1 и a_2 равно

$$\frac{(\tau_\alpha)_2}{(\tau_\alpha)_1} = \frac{a_1^{n-1}}{a_2^{n-1}},$$

откуда после логарифмирования получаем:

$$\ln \frac{(\tau_\alpha)_2}{(\tau_\alpha)_1} = (n-1) \ln \frac{a_1}{a_2}$$

или

$$n = 1 + \frac{\ln \frac{(\tau_\alpha)_2}{(\tau_\alpha)_1}}{\ln \frac{a_1}{a_2}}. \quad (19.5)$$

Применяют также графический вариант этого метода. После логарифмирования уравнения (19.4) получаем:

$$\ln \tau_\alpha = \ln \frac{1}{k(n-1)} - (n-1) \ln a. \quad (19.6)$$

В координатах $\ln \tau_\alpha - \ln a$ этому уравнению соответствует прямая, из наклона которой находят порядок реакции, а из отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, — константу скорости.

Частным случаем метода Оствальда–Нойеса является определение порядка реакции *по периоду полупревращения* ($\alpha = 1/2$). Из уравнения (19.5) тогда получаем:

$$n = 1 + \frac{\ln \frac{(\tau_{1/2})_2}{(\tau_{1/2})_1}}{\ln \frac{a_1}{a_2}}, \quad (19.7)$$

а из уравнения (19.6) — графический вариант метода:

$$\ln \tau_{1/2} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} - (n-1) \ln a. \quad (19.8)$$

Методы Оствальда–Нойеса и метод полупревращения позволяют определять любые значения порядка реакции, включая дробные и отрицательные.

Используя зависимость степени превращения от порядка реакции (19.4), можно найти порядок реакции и по одной кинетической кривой, используя два разных времени превращения — обычно для этой цели берут $\alpha = 1/2$ и $\alpha = 3/4$.

Подставив эти значения в уравнение (19.4) и поделив одно время превращения на другое, находим:

$$\frac{\tau_{3/4}}{\tau_{1/2}} = \frac{4^{n-1} - 1}{2^{n-1} - 1} = 2^{n-1} + 1, \quad (19.9)$$

откуда

$$n = 1 + \frac{\ln \left(\frac{\tau_{3/4}}{\tau_{1/2}} - 1 \right)}{\ln 2}. \quad (19.10)$$

К дифференциальным методам относится *метод Вант-Гоффа*. Записав уравнение основного постулата химической кинетики в виде (19.2), после логарифмирования получим

$$\ln r = \ln k_{\text{эфф}} + x \ln [A]. \quad (19.11)$$

Соответственно, из двух значений скорости реакции при двух концентрациях можно найти порядок реакции:

$$x = \frac{\ln(r_2/r_1)}{\ln([A]_2/[A]_1)}. \quad (19.12)$$

В графическом варианте этого метода строят зависимость $\ln r$ от $\ln[A]$. Из тангенса угла наклона полученной прямой определяют порядок реакции, а из отсекаемого на оси ординат отрезка — константу скорости. Различные значения r и $[A]$ могут быть получены из одной кинетической кривой, однако более надежные результаты (с учетом ошибок эксперимента) получают, используя значения начальных скоростей при разных начальных концентрациях реагентов.

Таким же образом можно определять порядки реакции по нескольким реагентам. Для этого в уравнение

$$\ln r = \ln k_{\text{эксп}} + x_1 \ln [A_1] + \dots + x_n \ln [A_n], \quad (19.13)$$

полученное логарифмированием уравнения (19.1), подставляют значения скорости при разных значениях концентраций реагентов и определяют все порядки реакции с помощью многомерного линейного регрессионного анализа.

§ 20. Влияние температуры на скорость химических реакций

Скорость большинства реакций увеличивается с ростом температуры, так как при этом возрастает энергия сталкивающихся частиц и повышается вероятность того, что при столкновении произойдет химическое превращение. Для количественного описания температурных эффектов в химической кинетике используют два основных соотношения — правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса.

Правило Вант-Гоффа утверждает, что при нагревании на 10 градусов скорость большинства химических реакций увеличивается в 2–4 раза. Математически это означает, что зависимость скорости реакции от температуры степенная:

$$\frac{r(T_2)}{r(T_1)} = \gamma^{\frac{(T_2 - T_1)}{10}}, \quad (20.1)$$

где γ — температурный коэффициент скорости ($\gamma = 2-4$). Правило Вант-Гоффа очень приближенно описывает экспериментальные данные и применимо только

в ограниченном интервале температур. При комнатной температуре оно качественно правильно описывает многие реакции в растворах.

Гораздо более точным является *уравнение Аррениуса*,¹⁾ описывающее температурную зависимость константы скорости:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad (20.2)$$

где R — универсальная газовая постоянная. Это уравнение содержит два параметра, характеризующих химическую реакцию: A — предэкспоненциальный множитель, который не зависит от температуры, а определяется только видом реакции; E_A — *энергия активации*, которую можно охарактеризовать как пороговую энергию, характеризующую высоту энергетического барьера на пути реакции (рис. 17.1). Энергия активации также не зависит от температуры. Для большинства реакций в растворе энергия активации составляет 50–100 кДж · моль^{−1}, реакции между валентно-насыщенными молекулами в газовой фазе характеризуются энергиями активации 100–200 кДж · моль^{−1} (см. табл. П-13 в приложении III, ч. 2).

График, соответствующий уравнению (20.2), представляет собой монотонно возрастающую кривую с перегибом, стремящуюся при больших температурах к предельному значению, равному A (рис. 20.1). Точка перегиба на кривой соответствует температуре $E_A/(2R)$, что при обычных энергиях активации составляет несколько тысяч градусов, поэтому реальный физический смысл имеет только область температур до точки перегиба — в этой области константа скорости представляет собой быстро растущую функцию температуры (рис. 20.2).

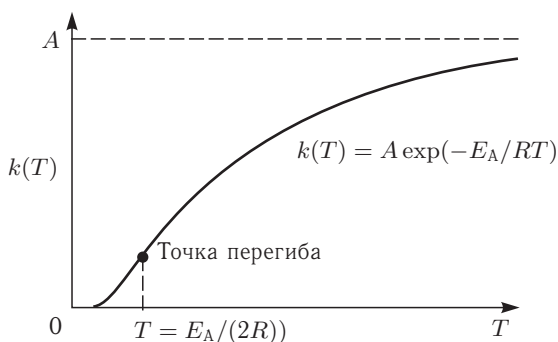


Рис. 20.1. График уравнения (20.2)

Уравнение Аррениуса (20.2) часто записывают в эквивалентной логарифмической форме:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}. \quad (20.3)$$

В таком виде оно используется для экспериментального определения энергии активации. Дифференцируя уравнение (20.3) по температуре и учитывая, что

¹⁾ Это уравнение первым вывел Я. Вант-Гофф, а С. Аррениус впоследствии объяснил физический смысл параметра E_A .

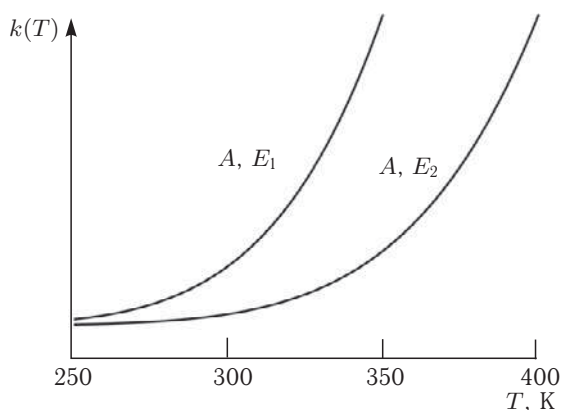


Рис. 20.2. Типичные зависимости константы скорости от температуры в кинетической области. Рядом с кривыми указаны параметры уравнения Аррениуса ($E_2 > E_1$)

A и E_A не зависят от температуры, находим дифференциальную форму этого уравнения:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}. \quad (20.4)$$

Чем больше энергия активации реакции, тем быстрее растет константа скорости с увеличением температуры.

Экспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса можно интерпретировать как долю активных молекул, энергия которых превышает E_A при температуре T . В самом деле, если использовать больцмановскую функцию распределения по энергии: $\rho(E) = \text{const} \cdot \exp[-E/(RT)]$, то доля молекул с $E \geq E_A$ дается выражением:

$$\frac{N(E \geq E_A)}{N_{\text{общ}}} = \frac{\int_{E_A}^{\infty} \exp(-E/RT) dE}{\int_0^{\infty} \exp(-E/RT) dE} = \exp(-E_A/RT). \quad (20.5)$$

Другой вывод уравнения (20.2) принадлежит Вант-Гоффу. Рассмотрим его на примере реакции первого порядка: $A \rightarrow P$. Будем считать, что в реакцию вступают не все молекулы, а только активные (A^*), причем между активными и обычными молекулами существует подвижное равновесие, а продукты образуются из активных молекул необратимо:



Активные молекулы образуются из обычных при поглощении энергии E_A . Константа скорости превращения активных молекул в продукты (обозначим ее k_2), согласно Вант-Гоффу, не зависит от температуры. Роль температуры, таким образом, сводится только к сдвигу равновесия $A \rightleftharpoons A^*$ в ту или другую сторону.

Скорость реакции (20.6) определяется только концентрацией активных молекул:

$$r = k_2[A^*]. \quad (20.7)$$

В условиях равновесия между A и A^* эту концентрацию можно выразить через константу равновесия:

$$[A^*] = K_c[A]. \quad (20.8)$$

Подставляя соотношение (20.8) в уравнение (20.7), получаем, что эффективная константа скорости k в кинетическом уравнении $r = k[A]$ равна

$$k = K_c k_2. \quad (20.9)$$

С учетом того, что k_2 — величина постоянная, температурная зависимость константы скорости определяется уравнением изохоры Вант-Гоффа для константы равновесия:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}, \quad (20.10)$$

где ΔU — тепловой эффект реакции активации $A \rightarrow A^*$ при постоянном объеме, который и называют энергией активации. Таким образом, энергия активации реакции — это разность внутренних энергий переходного комплекса и реагентов. Фактически мы вывели дифференциальную форму уравнения Аррениуса. Интегрируя уравнение (20.10) и обозначая $\Delta U = E_A$, получаем уравнение Аррениуса в экспоненциальной форме (20.2).

Вывод Вант-Гоффа и интерпретация энергии активации как теплоты образования переходного комплекса справедливы только для реакции с одним энергетическим барьером. Для сложных реакций энергия активации, определяемая экспериментально, представляет собой комбинацию энергий активации отдельных стадий (§ 21) и служит просто кинетическим параметром суммарной реакции, не всегда имеющим четкий физический смысл.

Используем теперь уравнение Аррениуса для анализа применимости правила Вант-Гоффа. Представим правило Вант-Гоффа (20.1) как степенную зависимость константы скорости:

$$k(T) = B\gamma^{(T/10)},$$

где B — постоянная величина. Сравним это выражение с уравнением (20.2):

$$B\gamma^{(T/10)} \approx A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right).$$

Возьмем логарифм обеих частей этого приближенного равенства:

$$\ln B + \frac{T}{10} \ln \gamma \approx \ln A - \frac{E_A}{RT}.$$

Продифференцировав полученное соотношение по температуре, найдем искомую связь между энергией активации и температурой:

$$E_A \approx \frac{RT^2}{10} \ln \gamma. \quad (20.11)$$

Если подставить в это выражение диапазон изменения температурного коэффициента $2 < \gamma < 4$ и значение $R \approx 8 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К})$, то соответствующий диапазон изменения энергий активации составит

$$\frac{T^2}{2} < E_A (\text{Дж/моль}) < T^2. \quad (20.12)$$

Если энергия активации попадает в этот интервал, то при данной температуре правилом Вант-Гоффа для оценки влияния температуры на скорость реакции пользоваться можно. Подставив в соотношение (20.12) значение комнатной температуры $T = 300 \text{ К}$, находим соответствующий диапазон энергий активации: $50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} < E_A < 100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Он как раз соответствует реакциям в растворе, большинство из которых удовлетворяет правилу Вант-Гоффа при комнатной температуре.

Уравнение Аррениуса содержит, кроме газовой постоянной, еще два индивидуальных параметра — A и E_A . Чтобы их найти, необходимо измерить константу скорости хотя бы при двух температурах. Из уравнения (20.2) следует:

$$E_A = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (20.13)$$

Более точно энергию активации определяют по значениям константы скорости при нескольких температурах. Для этого используют логарифмическую форму уравнения Аррениуса (20.3) и представляют зависимость константы скорости от температуры в координатах $\ln k - 1/T$. Тангенс угла наклона полученной прямой равен $-E_A/R$ (рис. 20.3), а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $\ln A$.

Если кинетическое уравнение (17.9) неизвестно, то экспериментально определить константу скорости невозможно. Вместо нее измеряют другие, связанные с ней величины, например начальную скорость реакции или время, за которое выход реакции составит заданную величину при разных температурах. Рассмотрим подробнее последний метод, который называют методом равных выходов. Пусть имеется кинетическое уравнение

$$\frac{dx}{dt} = k(T)f(x), \quad (20.14)$$

где x — степень превращения, а $f(x)$ — неизвестная функция. Время, за которое выход реакции достигнет заданного значения α , находится интегрированием уравнения (20.14):

$$\tau_\alpha = \frac{1}{k(T)} \int_0^\alpha \frac{dx}{f(x)}. \quad (20.15)$$

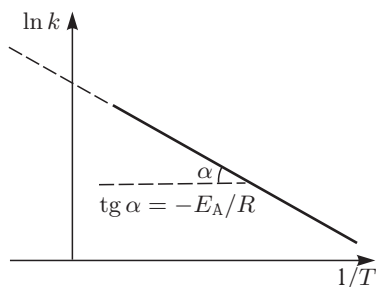


Рис. 20.3. Экспериментальное определение энергии активации

Интеграл в уравнении (20.15) не зависит от температуры, поэтому зависимость τ_α от T имеет аррениусовский вид, но с положительным знаком в экспоненте:

$$\tau_\alpha(T) = \text{const} \cdot \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right), \quad (20.16)$$

с помощью которого можно найти E_A так же, как это делается для константы скорости. Если выход $\alpha = 0,5$, то метод равных выходов называют *методом полупревращений*.

Уравнение Аррениуса содержит всего два индивидуальных параметра — A и E_A . Энергию активации E_A , найденную по экспериментальным данным на основе этого двухпараметрического уравнения, называют *аррениусовской* или *опытной*. Для более точного описания экспериментальных данных еще в XIX в. было предложено трехпараметрическое уравнение

$$k(T) = AT^m \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (20.17)$$

хотя параметр m не получил физико-химического обоснования.¹⁾ Для реакций, у которых предэкспоненциальный множитель слабо зависит от температуры, а также для сложных реакций аррениусовскую энергию активации определяют на основе дифференциального представления уравнения Аррениуса (20.4):

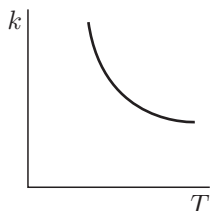
$$E_A = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}. \quad (20.18)$$

Подставляя зависимость (20.17) в определение (20.18), получим:

$$E_A = E + mRT. \quad (20.19)$$

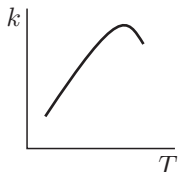
Если предэкспоненциальный множитель не зависит от температуры, то $E_A = E$. Если учесть, что значение RT при комнатной температуре составляет всего $2,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а энергия активации обычных реакций — десятки и сотни $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, то понятно, что температурная зависимость предэкспоненциального множителя играет роль только в реакциях с небольшой энергией активации.

Аномальную зависимость константы скорости от температуры проявляют некоторые реакции третьего порядка, а также цепные и ферментативные реакции. В реакциях третьего порядка константа скорости убывает с ростом температуры:

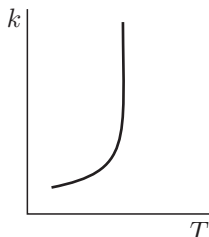


¹⁾ Это было сделано значительно позже, когда появились способы теоретического расчета константы скорости (см. § 25).

Течение ферментативных реакций может осложняться денатурацией фермента, поэтому эффективная константа скорости при нагревании сначала возрастает, а затем убывает:



В цепных экзотермических реакциях возможно явление «теплового взрыва», при котором константа скорости резко возрастает при температуре выше некоторого предела:



В заключение используем уравнение Аррениуса для того, чтобы выявить связь между термодинамическими и кинетическими параметрами обратимых реакций. Рассмотрим элементарную реакцию $A \rightleftharpoons P$. При равновесии скорости прямой и обратной реакций равны:

$$k_1[A] = k_{-1}[P], \quad (20.20)$$

где k_1 и k_{-1} — соответствующие константы скорости, $[A]$ и $[P]$ — равновесные концентрации. Из этого равенства следует соотношение между константой равновесия и константами скорости:

$$K = \frac{[P]}{[A]} = \frac{k_1}{k_{-1}}. \quad (20.21)$$

Возьмем логарифм тождества (20.21), продифференцируем его по температуре и умножим на RT^2 :

$$RT^2 \frac{d \ln K}{dT} = RT^2 \frac{d \ln k_1}{dT} - RT^2 \frac{d \ln k_{-1}}{dT}.$$

Левая часть полученного уравнения, согласно уравнению изохоры Вант-Гоффа, представляет собой изменение внутренней энергии в прямой реакции, которое для реакций в растворе практически совпадает с изменением энтальпии, а правая, согласно соотношению (20.4), — разность энергий активации прямой и обратной реакций:

$$\Delta H = E_1 - E_{-1}. \quad (20.22)$$

Полученное соотношение выглядит вполне тривиальным в графическом представлении на энергетической кривой элементарной реакции (рис. 20.4).

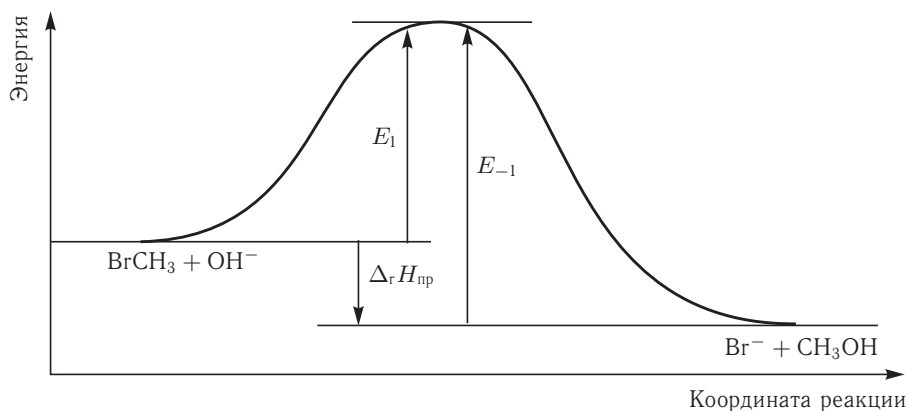
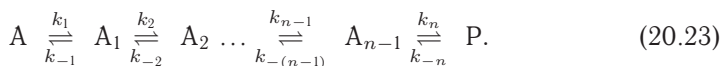


Рис. 20.4. Соотношение между энтальпией реакции и энергиями активации прямой и обратной реакций на примере щелочного гидролиза метилбромида:
 $\text{CH}_3\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^-$

Для сложной реакции оказывается возможным обобщить результат (20.22). Представим, что обратимая реакция $\text{A} \rightleftharpoons \text{P}$ представляет собой последовательность из n обратимых элементарных реакций:



В равновесной системе скорость каждого элементарного процесса равна скорости обратного ему процесса, т.е. на каждой элементарной стадии реализуется равновесие. Это утверждение составляет суть *принципа детального равновесия* в приложении к химической кинетике.¹⁾ Из него следует, что константу равновесия суммарной реакции можно представить в виде произведения констант равновесия элементарных стадий и выразить ее через константы скорости всех элементарных стадий:

$$K = \frac{[\text{P}]}{[\text{A}]} = \frac{[\text{A}_1]}{[\text{A}]} \cdot \frac{[\text{A}_2]}{[\text{A}_1]} \cdot \dots \cdot \frac{[\text{P}]}{[\text{A}_{n-1}]} = K_1 K_2 \dots K_n = \frac{k_1 k_2 \dots k_n}{k_{-1} k_{-2} \dots k_{-n}}. \quad (20.24)$$

Берем логарифм выражения (20.24), дифференцируем по температуре и умножаем на RT^2 , получаем:

$$\Delta H = \sum_{i=1}^n E_i - \sum_{i=1}^n E_{-i}. \quad (20.25)$$

Мы показали, что тепловой эффект сложной обратимой реакции равен сумме энергий активации всех прямых реакций за вычетом энергий активации всех

¹⁾ По другому его называют *принципом микроскопической обратимости*. Из него, в частности, следует, что если в прямой реакции есть лимитирующая стадия, то и в обратной реакции она будет лимитирующей.

обратных реакций. Этот результат подтверждает неразрывную связь кинетики и термодинамики в описании химических процессов.

§ 21. Кинетика сложных реакций

При анализе кинетики сложных реакций главным является принцип независимости химических реакций, на основе которого для заданного механизма составляется система кинетических уравнений и решаются прямая и обратная задачи. Способ решения — численный или аналитический, точный или приближенный — определяется сложностью рассматриваемого механизма, а также качеством доступных экспериментальных данных, которое задает требуемую точность расчета.

Практически все сколь угодно сложные механизмы реакций можно представить комбинацией трех базовых, качественно различных типов реакций:

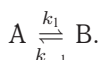
- 1) обратимые,
- 2) параллельные,
- 3) последовательные.

Мы рассмотрим качественные особенности этих типов реакций и способы решения прямой и обратной задач на примере реакций первого порядка. Это связано, в первую очередь, с тем, что уравнения первого порядка описывают огромное множество не только химических, но также физических и биологических процессов, таких как динамика биологических популяций, перенос энергии или электрона в биологических системах, случайные блуждания частицы по сетке, радиоактивный распад, превращение лекарственных средств в организме, поэтому применимость полученных в этом параграфе результатов выходит далеко за рамки химической кинетики. Кроме того, система кинетических уравнений для любой последовательности реакций первого порядка имеет точное решение, выраженное через набор экспонент, поэтому все результаты будут получены в аналитическом виде.

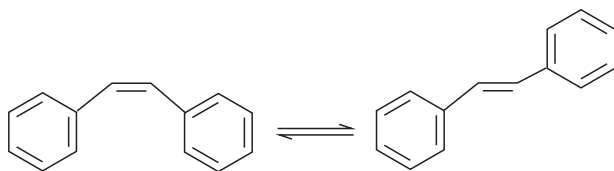
Обратимые реакции

Теоретически все химические реакции являются обратимыми — для любой из них термодинамика позволяет записать константу равновесия и определить, экспериментально или теоретически, ее значение. Практически реакции с очень большими константами равновесия считаются необратимыми. Конкретное значение константы, начиная с которого реакцию можно считать необратимой, зависит от точности измерения концентраций. В качестве очень грубой границы между обратимыми и необратимыми реакциями можно принять значение константы равновесия $K = 100$, когда равновесные концентрации продукта и реагента различаются на два порядка.

Рассмотрим кинетику обратимой реакции первого порядка:



Эта схема описывает реакции изомеризации в газовой фазе или в растворе, например: *цис*-стильбен \rightleftharpoons *транс*-стильбен, бутан \rightleftharpoons изобутан, α -глюкоза \rightleftharpoons β -глюкоза и др.

*цис-стильбен**транс-стильбен*

Закон действующих масс записывается следующим образом (индексы, относящиеся к обратным реакциям, часто записывают с отрицательным знаком):

$$r = r_1 - r_{-1},$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]. \quad (21.1)$$

Если начальные концентрации веществ А и В обозначить соответственно a и b и ввести степень превращения x ($[A] = a - x$, $[B] = b + x$), то кинетическое уравнение приобретает вид

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}(b + x). \quad (21.2)$$

Решение этого уравнения удобно записать через степень превращения x_∞ , соответствующую достижению равновесия:

$$x = x_\infty (1 - \exp[-(k_1 + k_{-1})t]) \quad (21.3.a)$$

или

$$(k_1 + k_{-1})t = \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}, \quad (21.3.b)$$

где значение равновесной степени превращения x_∞ определяется условием равенства скоростей прямой и обратной реакций:

$$\frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} = \frac{k_1}{k_{-1}}, \quad (21.4.a)$$

откуда следует:

$$x_\infty = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}}. \quad (21.4.b)$$

Уравнения (21.3) для обратимой реакции первого порядка имеют такой же вид, как и уравнения (18.3), (18.4) для необратимой реакции, с той разницей, что вместо начальной концентрации фигурирует равновесная, а константу скорости необратимой реакции заменяет сумма констант для прямой и обратной реакций.

При $t \rightarrow \infty$ наступает равновесие, которое характеризуется константой

$$K = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} = \frac{k_1}{k_{-1}}. \quad (21.5)$$

Если сначала в системе присутствовало только вещество А, то решение прямой задачи через концентрации реагирующих веществ имеет вид

$$[A] = [A]_\infty + ([A]_0 - [A]_\infty) \exp[-(k_1 + k_{-1})t],$$

$$[B] = [B]_\infty (1 - \exp[-(k_1 + k_{-1})t]). \quad (21.6)$$

Концентрация реагента монотонно убывает от начального значения до равновесного, а концентрация продукта монотонно растет от нуля до равновесия.

Соответствующие кинетические кривые для обратимых реакций первого порядка приведены на рис. 21.1.

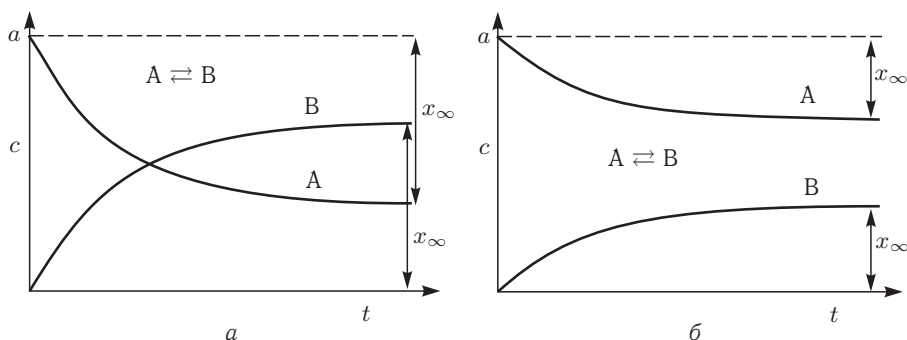


Рис. 21.1. Зависимости концентраций реагента и продукта от времени для обратимой реакции первого порядка: $K > 1$ (а); $K < 1$ (б)

Для решения обратной задачи, т. е. расчета констант скорости k_1 и k_{-1} , мы располагаем фактически всего одной кинетической кривой вместо двух, так как концентрации веществ А и В линейно зависят, они связаны соотношением $[A] + [B] = [A]_0 + [B]_0$. Если удалось довести реакцию до равновесия и найти равновесные концентрации $[A]_\infty$ и $[B]_\infty$, то обратная задача решается легко. Рассмотрим только случай $[B]_0 = 0$. По любой точке на кинетической кривой находят сумму констант скорости:

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0 - [A]_\infty}{[A] - [A]_\infty}, \quad (21.7.a)$$

а через константу равновесия — их отношение:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty}. \quad (21.7.b)$$

Решая систему из двух уравнений (21.7), рассчитывают искомые константы.

Графический вариант этого метода основан на линейаризации кинетической кривой. Первое из уравнений (21.6) можно представить в виде

$$\ln \left(\frac{[A]}{[A]_\infty} - 1 \right) = \ln K - (k_1 + k_{-1}) t. \quad (21.8)$$

Кинетическая кривая в координатах $\ln \left(\frac{[A]}{[A]_\infty} - 1 \right) - t$ становится прямой, тангенс угла наклона которой равен $-(k_1 + k_{-1})$, а от оси ординат отсекается отрезок, равный $\ln K$.

Если же реакцию не удастся довести до равновесия за время эксперимента, то две константы скорости можно найти по любым трем точкам на кинетической кривой, однако расчетная процедура в этом случае будет намного сложнее. Другой вариант решения этой проблемы представлен в задаче 21-8 (см. ч. 2).

В обратимых реакциях четко проявляется связь между кинетическими и термодинамическими характеристиками химического процесса. Одно подобное выражение, (20.18), мы уже получили в предыдущем параграфе. Теперь

² найдем связь между скоростью процесса и его движущей силой — химическим сродством.

Запишем наблюдаемую скорость обратимой реакции через скорость прямой реакции и константу равновесия с учетом соотношения (21.5):

$$r = r_1 - r_{-1} = r_1 \left(1 - \frac{r_{-1}}{r_1} \right) = r_1 \left(1 - \frac{[B]}{[A]K} \right). \quad (21.9)$$

Химическое сродство найдем с помощью изотермы реакции (9.6):

$$-A = \Delta G = -RT \ln K + RT \ln \frac{[B]}{[A]} = RT \ln \frac{[B]}{K[A]}. \quad (21.10)$$

Сравнивая выражения (21.9) и (21.10), получим искомую связь между кинетической характеристикой r и термодинамической характеристикой A :

$$r = r_1 \left[1 - \exp \left(-\frac{A}{RT} \right) \right]. \quad (21.11)$$

В общем случае эта связь сильно нелинейная, однако при небольших отклонениях от положения равновесия, когда химическое сродство значительно ниже энергии теплового движения ($A \ll RT$), скорость реакции становится прямо пропорциональной сродству:

$$r = \frac{A}{RT} r_1. \quad (21.12)$$

Это одно из линейных соотношений неравновесной термодинамики (подробнее см. § 29).

Параллельные реакции

Параллельные, или конкурирующие, реакции характерны для органической химии; нередко в этих реакциях наряду с основным веществом образуются побочные продукты. В качестве примера на рис. 21.2 приведена энергетическая диаграмма первой стадии нитрования толуола, в которой параллельно

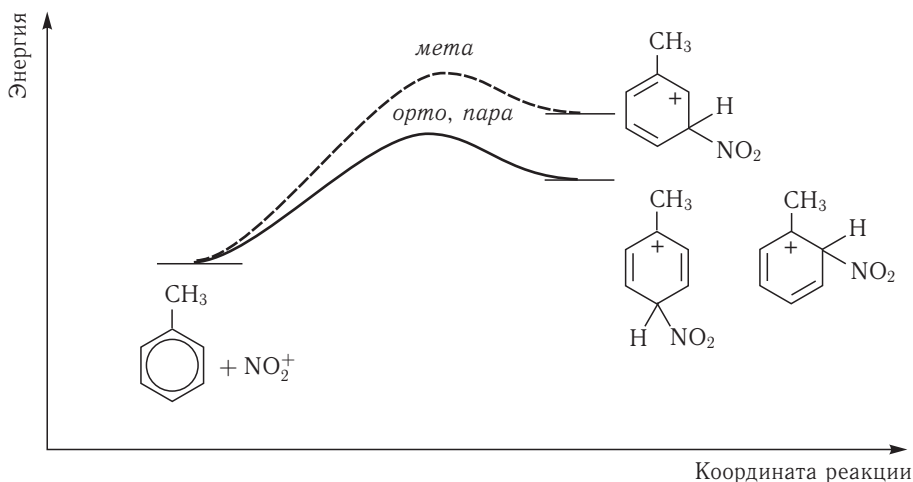
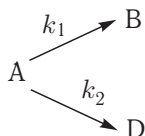


Рис. 21.2. Энергетическая диаграмма первой стадии нитрования толуола

образуются три различных σ -комплекса, соответствующие *орто*-, *мета*- и *пара*-ориентации нитрогруппы.

Рассмотрим простейшую кинетическую схему



Кинетическое уравнение записывается с учетом принципа независимости:

$$\begin{aligned} r &= r_1 + r_2, \\ -\frac{d[A]}{dt} &= k_1[A] + k_2[A]. \end{aligned} \quad (21.13)$$

Решение этого уравнения имеет такой же вид, как и для одной реакции первого порядка:

$$[A] = [A]_0 \exp [-(k_1 + k_2)t], \quad (21.14)$$

$$(k_1 + k_2)t = \ln \frac{[A]_0}{[A]}. \quad (21.15)$$

Запишем выражения для скоростей образования продуктов реакции:

$$\begin{aligned} \frac{d[B]}{dt} &= k_1[A], \\ \frac{d[D]}{dt} &= k_2[A]. \end{aligned} \quad (21.16)$$

Поделив одно уравнение на другое, находим, что в любой момент времени отношение концентраций продуктов постоянно и определяется константами скорости элементарных стадий:

$$\frac{[B]}{[D]} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (21.17)$$

Данная операция — частный случай довольно общего приема — исключения времени, который используют при построении фазовых портретов сложных реакций (см. § 28).

Конкретные выражения для концентраций продуктов получаются при интегрировании уравнений (21.12), например с начальным условием $[B]_0 = 0$:

$$[B] = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A]_0 (1 - \exp [-(k_1 + k_2)t]) \quad (21.18)$$

и аналогично для $[D]$. Кинетические кривые для параллельных реакций первого порядка приведены на рис. 21.3.

Обратная задача решается легко. По любой из трех кинетических кривых находят сумму констант скорости $k_1 + k_2$, а по отношению концентраций продуктов в любой момент времени — отношение констант k_1/k_2 .

Если скорости параллельных реакций сильно различаются по порядку величины, то среди них можно выделить *лимитирующую стадию*, т. е. ту элементарную реакцию, скорость которой определяет общую скорость процесса.

В параллельных реакциях лимитирующей является самая быстрая стадия. Это видно из выражения (21.13): если $r_1 \gg r_2$, то $r = r_1 + r_2 \approx r_1$.

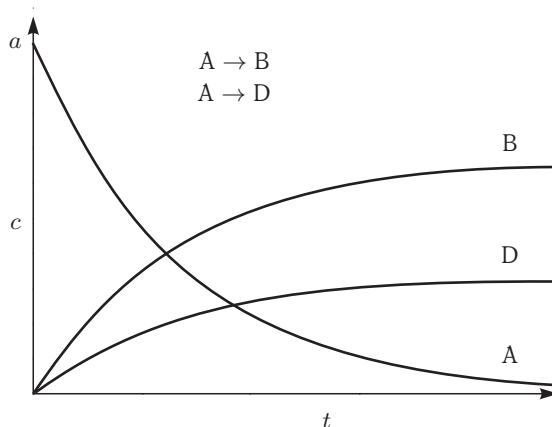


Рис. 21.3. Зависимости концентраций реагентов и продукта от времени для параллельных реакций первого порядка ($k_1 > k_2$)

Термодинамический и кинетический контроль

Интересная картина получается, если объединить два рассмотренных выше типа реакций и рассмотреть конкурирующие обратимые реакции:



Если соотношение конкурирующих продуктов определяется кинетическими параметрами, т. е. константами скорости прямых реакций, то речь идет о *кинетическом контроле*, если же оно задается термодинамическими параметрами — константами равновесия $K_1 = k_1/k_{-1}$ и $K_2 = k_2/k_{-2}$, то говорят о *термодинамическом контроле* процесса. Разумеется, термодинамический контроль может реализоваться только в том случае, когда в обеих реакциях за время опыта достигается равновесие. Если же обе реакции или хотя бы одна из них практически необратимы, возможен только кинетический контроль.

В учебниках по органической химии обычно отмечают, что решающим фактором, определяющим тот или иной контроль реакции, является температура. Считается, что низкая температура способствует кинетическому контролю, тогда из двух продуктов больше получается того, у которого прямая реакция протекает быстрее. При высокой же температуре преимущественно образуется более устойчивый продукт, обладающий меньшей энергией Гиббса. Хорошим примером служит реакция гидробромирования бутадиена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr}$, которая протекает через образование промежуточного карбокатиона и приводит к продукту 1,2- или 1,4-присоединения (рис. 21.4). 1,2-Продукт обладает большей энергией Гиббса, но характеризуется меньшей энергией активации — он образуется при низкой температуре, в условиях кинетического контроля. 1,4-Продукт, напротив, медленнее образуется (большая энергия активации), но более устойчив, поэтому его образованию способствуют условия термодинамического контроля, т. е. более высокая температура.

В принципе, этот подход правильный, он подтвержден многочисленными экспериментальными данными по зависимости выхода конкурирующих органических реакций от температуры. Но мы можем взглянуть на эту ситуацию и с

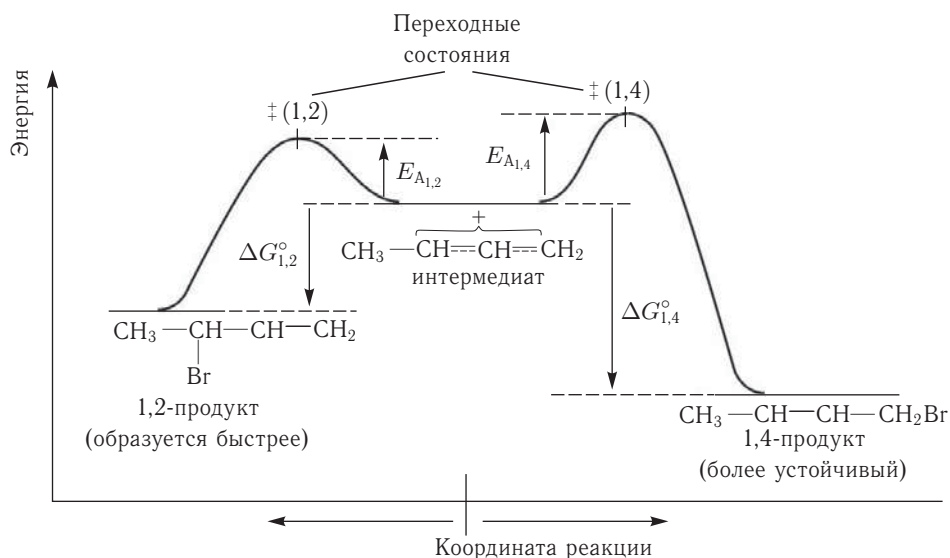
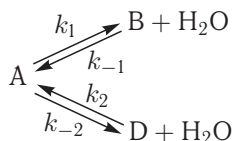


Рис. 21.4. Энергетические кривые конкурирующих реакций 1,2- и 1,4-присоединения HBr к $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

другой точки зрения, кинетической, и доказать, что соотношение термодинамического и кинетического контроля — это вопрос не только температуры, но и времени. Будем считать, что в обеих реакциях возможно равновесие.

В качестве примера рассмотрим параллельные реакции дегидратации бутанола-2:



где $\text{A} - \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{B} - \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (бутен-2), $\text{D} - \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ (бутен-1). Обозначим времена релаксации (т. е. времена практического установления равновесия) реакций через τ_{B} и τ_{D} .

В начальный период времени, при $t \ll \tau_{\text{B}}, \tau_{\text{D}}$, когда обратными реакциями можно пренебречь и концентрация продуктов еще мала, соотношение веществ B и D определяется, как и в необратимых реакциях, константами скорости k_1 и k_2 :

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{B}]}{dt} &= r_1 - r_{-1} \approx r_1 = k_1[\text{A}], \\
 \frac{d[\text{D}]}{dt} &= r_2 - r_{-2} \approx r_2 = k_2[\text{A}], \\
 \frac{[\text{B}]}{[\text{D}]} &= \frac{k_1}{k_2}.
 \end{aligned} \tag{21.19}$$

Это кинетический контроль. Напротив, в конце процесса, когда в обеих реакциях установилось равновесие, т. е. при $t \gg \tau_{\text{B}}, \tau_{\text{D}}$, концентрации веществ

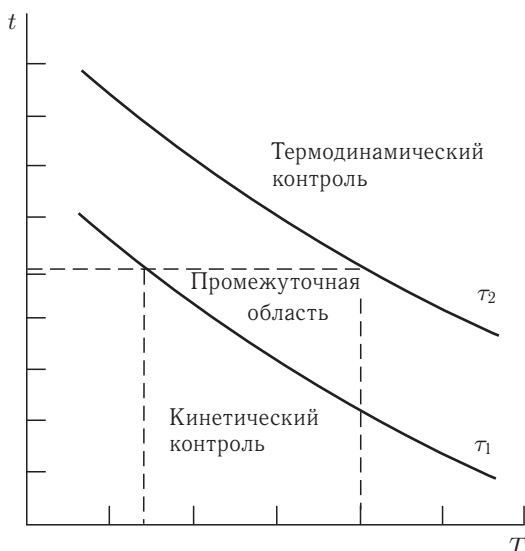


Рис. 21.5. Влияние времени и температуры на термодинамический и кинетический контроль (τ_1 и τ_2 — времена релаксации, $\tau_1 < \tau_2$)

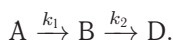
определяются только константами равновесия:

$$\begin{aligned}
 K_1 &= \frac{[B][H_2O]}{[A]}, \\
 K_2 &= \frac{[D][H_2O]}{[A]}, \\
 \frac{[B]}{[D]} &= \frac{K_1}{K_2}.
 \end{aligned}
 \tag{21.20}$$

Таким образом, при любой температуре *в начале конкурирующих реакций преобладает кинетический контроль, а в конце — термодинамический*. Продолжительность действия того или иного контроля определяется временами релаксации. При низких температурах времена релаксации велики по сравнению со временем эксперимента (практически бесконечны), поэтому все время преобладает кинетический контроль. При высоких температурах равновесие устанавливается быстро, поэтому большую часть времени реакции действует термодинамический контроль. Характерное соотношение времени и температуры при выборе между кинетикой и термодинамикой показано на рис. 21.5.

Последовательные реакции

Необратимые последовательные реакции первого порядка — одна из самых широко распространенных моделей при изучении зависящих от времени систем. Рассмотрим простейшую схему, включающую всего две реакции:



Решим прямую задачу. Пусть в начальный момент времени есть только вещество А. Применив к этой системе закон действующих масс и принцип незави-

симости химических реакций, получим систему дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} -\frac{d[A]}{dt} = r_1 = k_1[A] \\ \frac{d[B]}{dt} = r_1 - r_2 = k_1[A] - k_2[B] \\ \frac{d[D]}{dt} = r_2 = k_2[B] \end{cases} \quad (21.21)$$

с начальными условиями $[A]_0 = a$, $[B]_0 = [D]_0 = 0$.

Не решая этой системы, можно сразу сделать некоторые качественные выводы о кинетических кривых. Вещество А распадается по необратимой реакции первого порядка, его концентрация экспоненциально убывает со временем. Концентрация интермедиата В равна нулю в начале и в конце реакции, следовательно, в какой-то промежуточный момент времени она достигает максимального значения (рис. 21.6). В этот момент времени $d[B]/dt = 0$, поэтому $[B]_{\max} = (k_1/k_2)[A]$. Значение максимальной концентрации В определяется отношением констант скорости — это может быть использовано при решении обратной задачи. Если $k_1 \gg k_2$, то вещество В быстро накапливается и медленно расходуется, его максимальная концентрация почти достигнет исходной концентрации реагента a . Если же $k_2 \gg k_1$, то промежуточный продукт не успевает образоваться в заметных количествах, он тут же превращается в продукт D и его концентрация в любой момент времени мала (рис. 21.7). В этом случае для анализа кинетических уравнений можно использовать приближенный *метод квазистационарных концентраций* (§ 22).

Скорость роста концентрации D все время положительна: $[D]$ монотонно возрастает от 0 до a . Продифференцируем третье уравнение системы (21.21) и приравняем производную к нулю:

$$\frac{d^2[D]}{dt^2} = k_2 \frac{d[B]}{dt} = 0.$$

Вторая производная равна нулю в тот момент, когда концентрация интермедиата В максимальна. Это означает, что кинетическая кривая продукта D имеет S-образную форму с перегибом. До точки перегиба продукт D накапливается

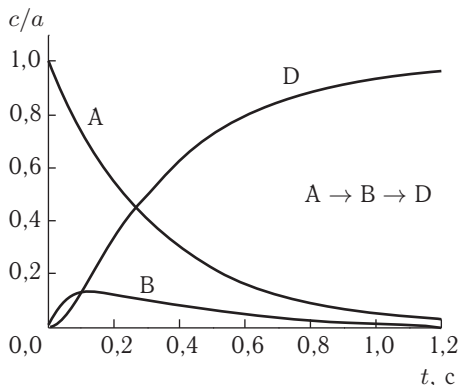


Рис. 21.6. Зависимости концентраций веществ от времени в системе двух последовательных реакций первого порядка при $k_1 = 3 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 15 \text{ с}^{-1}$

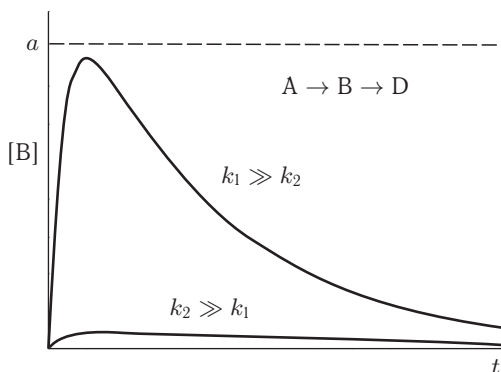


Рис. 21.7. Зависимости концентрации промежуточного продукта от времени в системе двух последовательных реакций при различных соотношениях k_1 и k_2

с ускорением, а после нее скорость его образования постоянно уменьшается и стремится к нулю.

При малых временах концентрация продукта D настолько мала, что его нельзя обнаружить в системе. Время, в течение которого продукт практически отсутствует в системе, называют *индукционным периодом*. Его продолжительность зависит от чувствительности метода, применяемого для обнаружения вещества D.

Перейдем к количественному анализу. Точное решение системы (21.21) дает концентрации веществ как функции времени:

$$\begin{cases} [A] = a \exp(-k_1 t) \\ [B] = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \\ [D] = a - [A] - [B] \end{cases} \quad (21.22)$$

Концентрация промежуточного вещества B достигает максимума при

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}. \quad (21.23.a)$$

Величина этого максимума определяется отношением констант $\gamma = k_2/k_1$:

$$[B]_{\max} = a \gamma^{\gamma/(1-\gamma)}. \quad (21.23.b)$$

При $\gamma \rightarrow 0$ $[B]_{\max} \rightarrow a$, а при $\gamma \rightarrow \infty$ $[B]_{\max} \rightarrow 0$. Это подтверждает качественные выводы о влиянии отношения констант скорости на максимально возможную концентрацию интермедиата.

Если промежуточный продукт B неустойчив, т. е. $k_1 < k_2$, то через какое-то время слагаемым $\exp(-k_2 t)$ в уравнениях (21.22) можно пренебречь, тогда

$$[B] = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t), \quad (21.24.a)$$

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}, \quad (21.24.b)$$

т. е. отношение концентраций промежуточного продукта и реагента становится постоянным; такое состояние называют *переходным равновесием*. Если же

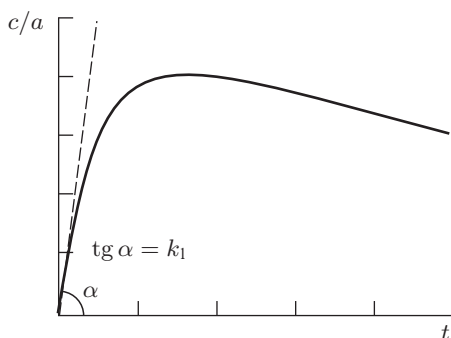


Рис. 21.8. Определение k_1 из кинетической кривой (21.25)

первая константа скорости намного меньше второй, т. е. $k_1 \ll k_2$, то в формуле (21.24.б) можно пренебречь величиной k_1 в знаменателе,¹⁾ что приводит к выражению

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1}. \quad (21.24.в)$$

Это означает, что отношение концентраций промежуточного соединения и реагента равно отношению их периодов полураспада. Такое состояние называют *вековым равновесием*. Оно устанавливается при временах, много больших периода полураспада промежуточного соединения, $t \gg \tau_2$.

Рассмотрим способы решения обратной задачи. Будем считать, что дана только кинетическая кривая, соответствующая промежуточному веществу В (обозначим его концентрацию c), а начальная концентрация реагента a известна. Необходимо найти константы скорости k_1 и k_2 по зависимости $c(t)$:

$$c(t) = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]. \quad (21.25)$$

Для определенности будем считать, что $k_1 > k_2$, т. е. первая реакция быстрая, а вторая — медленная.²⁾ При малых временах основное влияние на концентрацию оказывает константа скорости k_1 , так как вторая реакция еще не успевает начаться:

$$c(t) \approx \frac{ak_1}{k_2 - k_1} (1 - k_1 t - 1 + k_2 t) = ak_1 t. \quad (21.26)$$

В координатах $c/a - t$ начальные точки кинетической кривой ложатся на прямую, тангенс угла наклона которой равен k_1 (рис. 21.8).

При больших временах быстрая реакция заканчивается (соответствующая экспонента $e^{-k_1 t}$ затухает) и концентрация определяется медленной стадией:

$$c(t) \approx \frac{ak_1}{k_1 - k_2} \exp(-k_2 t). \quad (21.27)$$

¹⁾ Обычно считают, что одним слагаемым можно пренебрегать по сравнению с другим, если они отличаются более чем на два порядка величины, т. е. в нашем случае $k_1/k_2 < 10^{-2}$.

²⁾ Эта ситуация характерна для фармакокинетических моделей, где лекарства быстро всасываются в кровь и медленно превращаются в продукты метаболизма.

В полулогарифмических координатах $\ln c - t$ кинетическая кривая асимптотически стремится к прямой, тангенс угла наклона которой равен $-k_2$ (рис. 21.9). Таким образом, для полного решения обратной задачи достаточно измерить начальный и конечный участки кинетической кривой.

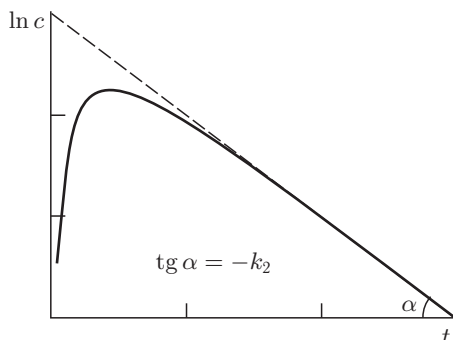


Рис. 21.9. Определение k_2 из кинетической кривой (21.25)

Другой метод решения обратной задачи, метод моментов, основан на нахождении площади под кривой, и для его реализации необходимо иметь кинетические данные по концентрации В на всем протяжении реакции. Определим момент n -го порядка для концентрации как

$$S_n = \int_0^{\infty} t^n c(t) dt. \quad (21.28)$$

Подставив в это определение функцию (21.25), найдем первые три момента:

$$\begin{aligned} S_0 &= \frac{a}{k_2}, \\ S_1 &= \frac{a(k_1 + k_2)}{k_1 k_2^2} = S_0 \left(\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \right), \\ S_2 &= \frac{2a(k_1^2 + k_1 k_2 + k_2^2)}{k_1^2 k_2^3} = 2S_0 \left(\frac{1}{k_1^2} + \frac{1}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_2^2} \right). \end{aligned} \quad (21.29)$$

Остальные моменты выражаются через первые три. Из соотношений (21.29) найдем сумму и произведение констант скорости:

$$\begin{cases} k_1 + k_2 = \frac{S_0 S_1}{S_1^2 - 2S_0 S_2} (= \beta) \\ k_1 k_2 = \frac{S_0^2}{S_1^2 - 2S_0 S_2} (= \alpha) \end{cases} \quad (21.30)$$

а затем, решив квадратное уравнение, и сами константы:

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{\beta \pm \sqrt{\beta^2 - 4\alpha}}{2}, \\ k_2 &= \frac{\beta \mp \sqrt{\beta^2 - 4\alpha}}{2}. \end{aligned} \quad (21.31)$$

Вот здесь и проявляется принципиальная неоднозначность обратной задачи. Мы нашли значения двух констант скорости, но не зная начальной концентрации a , мы не можем решить, какое из этих двух значений относится к k_1 , а какое — к k_2 . *Различные значения констант скорости могут давать одну и ту же кинетическую кривую* (21.25). На рис. 21.10 приведен простой пример такой неоднозначности.

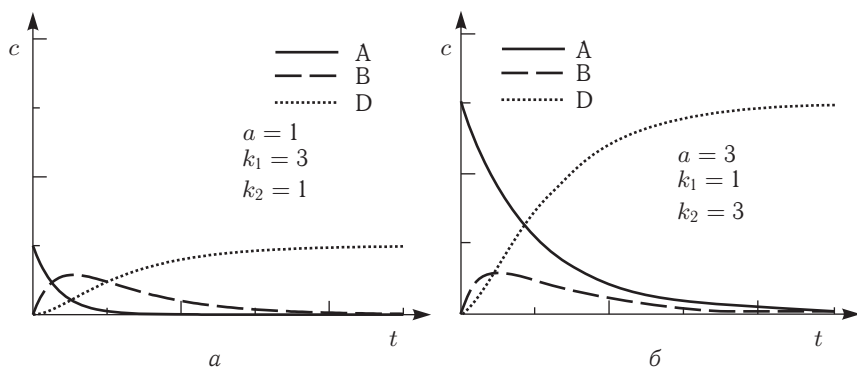


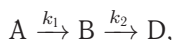
Рис. 21.10. Пример неоднозначности при решении обратной задачи для последовательных реакций. Разные значения кинетических параметров a , k_1 , k_2 дают одну и ту же зависимость концентрации промежуточного вещества В от времени

Для более сложных типов параллельных, последовательных и обратимых реакций, включающих реакции второго порядка, методы анализа остаются такими же, однако решения кинетических уравнений обычно имеют более сложный вид (см., например, ответ к задаче 21-22, ч. 2), а в некоторых случаях они допускают только численные решения (см., например, задачу 21-33, ч. 2).

§ 22. Приближенные методы химической кинетики

Для большинства сложных реакций, включающих несколько элементарных стадий, порядок которых отличен от 1, кинетические уравнения обычно настолько сложны, что их можно точно решить только численным интегрированием. В то же время разные константы скорости, входящие в эти уравнения, обычно отличаются друг от друга на много порядков. Благодаря этому различные слагаемые в кинетических уравнениях имеют разный порядок величины, что позволяет при решении использовать приближенные методы.

Рассмотрим в качестве примера последовательность реакций первого порядка:



для которой $k_2 \gg k_1$. Учитывая соотношение между константами скорости, точное решение системы кинетических уравнений (21.22) можно привести к упрощенному виду:

$$\begin{cases} [A] = a \exp(-k_1 t) \\ [B] \approx a \frac{k_1}{k_2} \exp(-k_1 t) \\ [D] = a - [A] - [B]. \end{cases} \quad (22.1)$$

Это приближение действует не сразу, а по истечении некоторого времени, когда можно считать, что $\exp(-k_2t) \approx 0$. Из приближенного решения следуют два важных вывода. Во-первых, зависимость от времени концентрации всех веществ определяется *только одной* константой скорости k_1 . Это означает, что **скорость последовательного процесса определяется скоростью самой медленной его стадии, которая характеризуется наименьшей константой скорости**. Это утверждение, наряду с высказанным ранее для параллельных реакций, составляет суть *принципа лимитирующей стадии*.

Во-вторых, рассмотрим в приближении (22.1) скорости отдельных стадий:

$$r_1 = k_1[A] = k_1a \exp(-k_1t), \quad (22.2.a)$$

$$r_2 = k_2[B] \approx k_1a \exp(-k_1t). \quad (22.2.b)$$

Скорость реакции определяется только концентрацией промежуточного вещества В:

$$r = \frac{d[D]}{dt} = k_2[B] = r_2.$$

Очевидно, что

$$r_1 = r_2,$$

поэтому

$$r = r_1,$$

т. е. лимитирующей стадией при данном соотношении констант скорости является первая.

Из уравнений (22.2.a) и (22.2.b) следует, что скорость образования промежуточного вещества В почти равна скорости его расходования, т. е. концентрация В во время реакции практически не изменяется (см. рис. 21.7),

$$\frac{d[B]}{dt} \approx 0. \quad (22.3)$$

В этом можно убедиться и по-другому: согласно приближенному решению (22.1), при $k_1 \ll k_2$ концентрация вещества В в любой момент времени очень мала, следовательно, мала и скорость ее изменения. В этих условиях концентрацию промежуточного вещества считают *квазистационарной*. Условие квазистационарности позволяет выражать концентрацию промежуточных веществ через концентрации реагентов и тем самым упрощать кинетические уравнения, заменяя дифференциальные уравнения алгебраическими. Например, для приведенной выше кинетической схемы применение *квазистационарного приближения* позволяет исключить [В] из кинетических уравнений:

$$r = \frac{d[D]}{dt} = k_2[B] = k_1[A], \quad (22.4)$$

т. е. суммарная реакция имеет первый порядок по реагенту.

Применяя квазистационарное приближение для неустойчивых интермедиатов, надо иметь в виду два обстоятельства. Во-первых, скорости образования и расходования этих продуктов хотя и одинаковы, но изменяются со временем. Во-вторых, если сравнить концентрации промежуточных веществ и продуктов, рассчитанные в квазистационарном приближении, с точными значениями (рис. 22.1), видно, что приближение начинает хорошо работать лишь через небольшое время после начала реакции. Оценить это время можно из следующих соображений. В точном выражении (21.22) для концентрации [В] мы

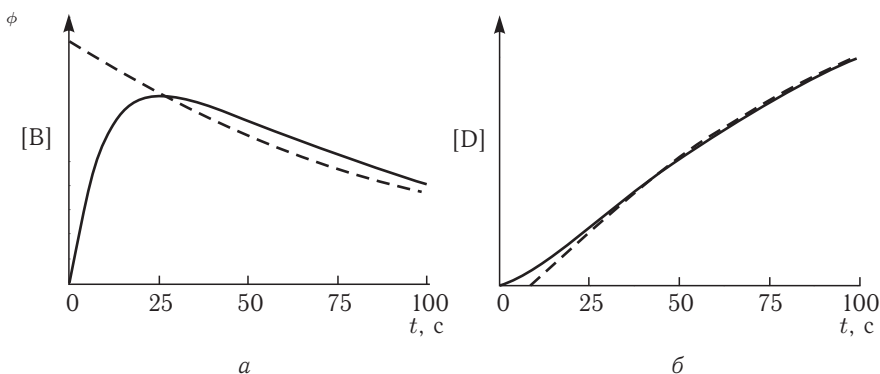


Рис. 22.1. Сравнение точных концентраций (сплошные линии) для схемы $A \rightarrow B \rightarrow D$ с приближенными (штриховые линии), рассчитанными из условия квазистационарности (22.3): *а* — промежуточное вещество В; *б* — продукт D. Константы скорости: $k_1 = 0,010 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 0,10 \text{ с}^{-1}$

пренебрегли одной экспонентой, $\exp(-k_2 t)$, по сравнению с другой, $\exp(-k_1 t)$. Это оправдано, если экспоненты отличаются на два или более порядков:

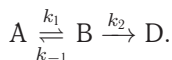
$$\frac{\exp(-k_2 t)}{\exp(-k_1 t)} < 0,01, \quad (22.5.a)$$

откуда

$$t > \frac{2 \ln 10}{k_2 - k_1} \approx \frac{2 \ln 10}{k_2}. \quad (22.5.b)$$

Выражение в правой части неравенства примерно соответствует 7 периодам полураспада вещества В. Именно это время является границей, за которой квазистационарное приближение имеет высокую точность.

Приближение квазистационарных концентраций — это основной метод анализа кинетики и механизма химических реакций. Другое широко распространенное приближение — *квазиравновесное*: его суть мы поясним на примере простейшей кинетической схемы, сочетающей обратимую и последовательную реакции:



Квазиравновесное приближение применяют в том случае, когда равновесие в обратимой реакции быстро устанавливается и медленно нарушается. Для приведенной выше схемы это означает, что $k_2 \ll k_{-1}$. Между собой конкурируют не процессы образования и расходования интермедиата, как при установлении квазистационарного режима, а два превращения интермедиата, одно из которых ведет к установлению равновесия, а другое — к образованию продукта реакции. Значение константы скорости k_1 практически не влияет на применимость данного приближения (рис. 22.2), от него зависит только время установления квазиравновесия.

Квазиравновесное приближение позволяет с помощью константы равновесия выразить концентрацию промежуточного продукта В через концентрацию реагента:

$$[B] = K \cdot [A] = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [A]. \quad (22.6)$$

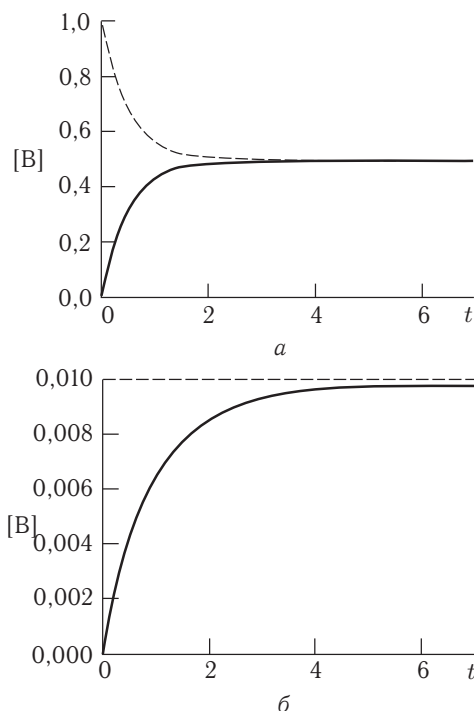


Рис. 22.2. Применимость квазиравновесного приближения. Сравниваются точная концентрация интермедиата В (сплошная линия) для схемы $A \rightleftharpoons B \rightarrow D$ с приближенной концентрацией (штриховая линия), рассчитанной из условия квазиравновесия (22.6). Константы скорости: а) $k_1 = 1$, $k_{-1} = 1$, $k_2 = 0,01$; б) $k_1 = 0,01$, $k_{-1} = 1$, $k_2 = 0,01$. Квазиравновесие устанавливается даже при $k_1 = k_{-1}$ ($[B]$ и t в условных единицах)

В отличие от квазистационарного приближения, при квазиравновесии концентрация интермедиата не обязательно мала. Константы скорости k_1 и k_{-1} могут быть сопоставимы друг с другом, тогда концентрация интермедиата имеет тот же порядок величины, что и концентрация реагента (см. рис. 22.2.а).

Скорость реакции равна

$$r = \frac{d[D]}{dt} = k_2[B] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[A]. \quad (22.7)$$

Это уравнение показывает, что суммарная реакция имеет первый порядок по реагенту, причем эффективная константа скорости включает константы скорости всех элементарных стадий.

Как и в случае квазистационарного приближения, для установления квазиравновесного режима требуется некоторое время после начала реакции. Это время определяется всеми тремя константами скорости, но зависимость здесь довольно сложная и простого соотношения, подобного формуле (22.5.б), получить не удастся.

Анализ условий применимости рассмотренных приближений показывает, что в некотором смысле они противоположны друг другу: квазистационарное приближение применимо тогда, когда промежуточное вещество распадается

быстро, а квазиравновесное — когда оно распадается медленно. Понятия «быстро» и «медленно» характеризуют данную стадию по отношению к конкурирующим с ней стадиям.

Квазистационарное и квазиравновесное приближения — наиболее общие в химической кинетике, так как область их применимости очень широка. Практически любой механизм можно анализировать с помощью одного или другого приближения, а иногда и их обоих. Существуют и более частные приближения, справедливые в течение короткого времени, например в начале реакции. К таковым относится приближение начальной скорости, когда на ранних этапах реакции пренебрегают скоростями всех стадий, кроме первой. Мы использовали это приближение в § 21, когда рассматривали условия кинетического контроля.

§ 23. Катализ

Катализ — это увеличение скорости химической реакции в присутствии специальных веществ, которые называются катализаторами. Иногда это изменение бывает настолько значительным, что полностью меняет характер протекания процесса. В явлении катализа объединено множество различных понятий и концепций из разных областей химии; благодаря этому некоторые химики считают, что «катализ наиболее полным образом передает сущность химии». ¹⁾

Катализ подразделяют на *гомогенный* и *гетерогенный*. При гомогенном катализе реагенты и катализатор находятся в одной фазе, при гетерогенном катализе — в разных фазах. *Автокатализом* называют ситуацию, когда продукт реакции ускоряет ее протекание.

По определению, **катализатор** — вещество, участвующее в реакции и увеличивающее ее скорость, но не изменяющее полной энергии Гиббса реакции. Последнее означает, что по окончании каталитической реакции продукты находятся в таком же состоянии, что и в отсутствие катализатора. Вещество, замедляющее реакцию, называют *ингибитором*. Биологические катализаторы белковой природы называют *ферментами* (схема 23.1).

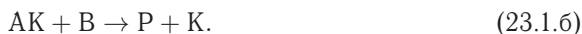
Катализаторы очень разнообразны по типу, составу, способам получения и т. д., однако они обладают рядом общих свойств. Механизм действия любых катализаторов, в принципе, один и тот же: они реагируют с исходными веществами (обратимо или необратимо) и образуют промежуточные соединения, которые в дальнейшем превращаются в продукты, и при этом молекулы катализатора регенерируются, т. е. катализатор возвращается в исходное состояние. Так, реакция



в присутствии катализатора (K) может протекать в две стадии: обратимое связывание катализатора с субстратом:



и последующее образование продукта:



В результате этих двух реакций количество катализатора K не изменяется.

¹⁾ См. эссе о катализе: Р. Хоффман. Такой одинаковый и разный мир. — М.: Мир, 2001, с. 193.

Схема 23.1. Классификация катализаторов



Катализаторы кардинально изменяют путь реакции, причем новый путь имеет совершенно другой энергетический профиль и характеризуется другой энергией активации (рис. 23.1). Дополнительный минимум на энергетической кривой в присутствии катализатора соответствует образованию промежуточного продукта АК. Общими для катализируемой и некатализируемой реакций являются только начальный и конечный участки энергетической кривой.

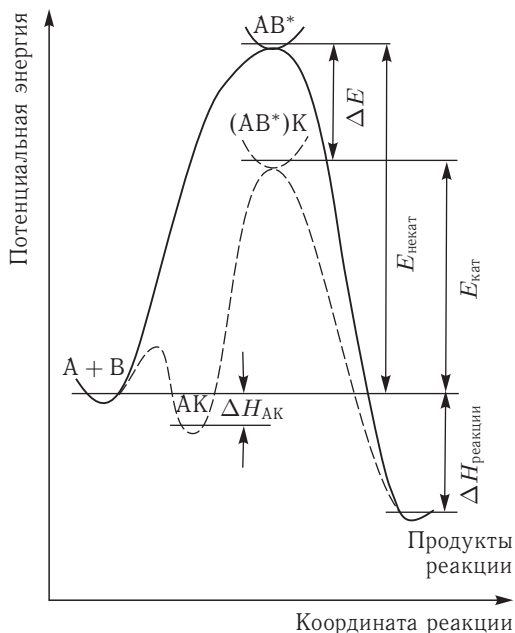


Рис. 23.1. Энергетические профили гомогенной реакции: сплошная кривая соответствует реакции без катализатора, штрих-пунктирная — каталитической реакции. Тепловой эффект каталитической реакции такой же, как и в отсутствие катализатора

Таблица 23.1. Частота оборотов в реакции гидрирования циклогексена¹⁾

Катализатор	TOF	
	в газовой фазе	в жидкой фазе
Ni	2,0	0,35
Rh	6,1	1,3
Pd	3,2	1,5
Pt	2,8	0,6

Если изменение энергии активации составляет $\Delta E = E_{\text{некат}} - E_{\text{кат}}$, а предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса (20.2) при добавлении катализатора изменяется несильно, то отношение констант скоростей катализируемой и некатализируемой реакций можно оценить по уравнению Аррениуса:

$$\frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}} \sim \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right). \quad (23.2)$$

Например, разложение пероксида водорода в водном растворе характеризуется энергией активации $76 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а в присутствии ионов I^- — энергия активации уменьшается до $57 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Скорость этой реакции при комнатной температуре в присутствии катализатора, роль которого выполняют иодид-ионы, увеличивается в 2000 раз.

На самом деле, во многих каталитических реакциях предэкспоненциальный множитель изменяется сильно по сравнению с некаталитической реакцией, поэтому для оценки активности катализатора надо оценивать изменение не энергии активации, а энергии Гиббса активации (подробнее — см. § 27).

Для характеристики каталитической активности при заданных условиях используют понятия *частота оборотов* (TOF — turnover frequency) и *число оборотов* (TON — turnover number). Частота оборотов определяется как число каталитических циклов (т. е. число прореагировавших молекул субстрата) на одном активном центре в единицу времени:

$$\text{TOF} = \frac{1}{t} \frac{N(\text{субстр.})}{N(\text{кат.})}.$$

Чем активнее катализатор, тем больше частота оборотов. Для промышленных катализаторов эта величина принимает значение от 10^{-2} до 10^2 с^{-1} (см. табл. 23.1), а для ферментов — от 10^0 до 10^6 с^{-1} (табл. 23.4, с. 266).

Число оборотов характеризует полную активность катализатора в течение его срока службы и равно полному числу каталитических циклов на одном активном центре:

$$\text{TON} = \frac{N(\text{субстр.})}{N(\text{кат.})} = \text{TOF} \cdot t,$$

где t — время, в течение которого катализатор сохраняет активность. Эта величина безразмерная; ее характерные значения для промышленных катализаторов от 10^6 до 10^7 .

Другое важное свойство, которым должен обладать катализатор, — *селективность*. Это означает, что он должен изменять скорость только необходимой реакции и не влиять на скорости конкурирующих с ней процессов. Третье

¹⁾ *Jens Hagen*. Industrial catalysis. — Wiley, 2006, p. 7.

необходимое для практического применения свойство катализаторов — *устойчивость*, т. е. способность выполнять свои функции в течение продолжительного времени. Для промышленных катализаторов эти три свойства по важности располагают в таком порядке: селективность > устойчивость > активность.

Катализатор, по определению, не изменяет состояние исходных веществ и продуктов реакции, поэтому он, в принципе, *не может повлиять на термодинамические характеристики суммарной реакции* — теплоту, энтропию, энергию Гиббса, константу равновесия. Катализатор способен только изменить скорость достижения переходного состояния и время релаксации к равновесному состоянию.

Для того чтобы катализ был эффективным, промежуточное вещество АК должно легко образовываться и так же легко превращаться в продукты реакции, т. е. оба барьера на энергетической кривой каталитической реакции должны быть небольшими. Это выражает *суть принципа энергетического соответствия* для катализатора: *энергия связи катализатора с реагентом должна быть достаточно большой для эффективного связывания, но не слишком большой, чтобы комплекс реагент–катализатор легко превращался в продукты*.

Это утверждение можно проиллюстрировать, рассчитав опытную энергию активации для кинетической схемы (23.1). Применение квазистационарного приближения к промежуточному веществу АК позволяет выразить опытную константу скорости каталитической реакции через константы скорости отдельных стадий:

$$k_{\text{оп}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2 [\text{B}]} [\text{K}].$$

Из этого выражения с помощью определения (20.18) найдем опытную энергию активации. Она выражается через энергии активации всех стадий и констант скоростей реакций с участием АК:

$$\begin{aligned} E_{\text{оп}} &= RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \frac{d \ln k_1}{dT} + RT^2 \frac{d \ln k_2}{dT} - RT^2 \frac{d \ln (k_{-1} + k_2 [\text{B}])}{dT} = \\ &= E_1 + E_2 - \frac{E_{-1} k_{-1} + E_2 k_2 [\text{B}]}{k_{-1} + k_2 [\text{B}]} = E_1 + \frac{k_{-1}}{k_{-1} + k_2 [\text{B}]} (E_2 - E_{-1}). \end{aligned}$$

Опытным путем было обнаружено, что в серии реакций одного и того же типа энергия активации линейно зависит от теплового эффекта (см. ниже корреляционные соотношения Брэнстеда), поэтому все энергии активации и константы скорости отдельных стадий, входящие в это выражение, являются функциями теплового эффекта образования комплекса АК, $\Delta H_{\text{АК}}$. Численный расчет показывает, что функция $E_{\text{оп}}(\Delta H_{\text{АК}})$ в широком диапазоне параметров имеет минимум — соответствующее значение $\Delta H_{\text{АК}}$ можно интерпретировать как оптимальную энергию связи катализатора.

Другой качественный принцип — *структурное соответствие* — отражает влияние строения катализатора на эффективность его каталитического действия: *для эффективного образования интермедиатов структура катализатора (молекулы, поверхности или активного центра фермента) должна соответствовать структуре реагентов*. Примером служат ферменты — биологические катализаторы, обычно белковой природы. Они состоят из тысячи

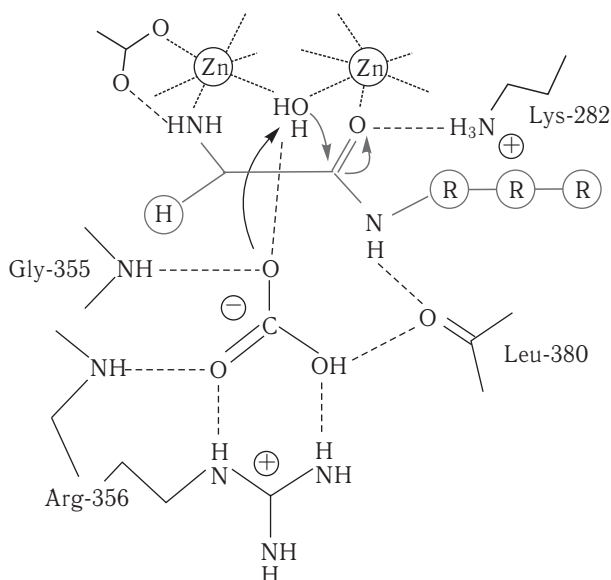
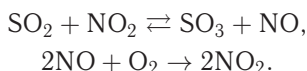


Рис. 23.2. Структурное соответствие между активным центром фермента лейцинаминопептидазы и субстратами — пептидом и водой. Цифры указывают номер соответствующей аминокислоты в первичной структуре фермента

атомов, из которых лишь несколько десятков образуют так называемый активный центр и непосредственно участвуют в акте катализа (рис. 23.2). Остальная часть фермента необходима для того, чтобы точно подогнать расположение атомов в активном центре под размеры молекул реагентов и подстроить их энергию таким образом, чтобы легко направить реакцию в нужном направлении.

Гомогенный катализ

Гомогенные каталитические реакции происходят в газовой фазе или в растворе. Пример катализа в газовой фазе — нитрозное окисление диоксида серы в присутствии диоксида азота. Реакция, описываемая стехиометрическим уравнением $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$, протекает по схеме



Простейшая схема гомогенного катализа включает обратимое образование промежуточного комплекса катализатора (К) с одним из реагирующих веществ и превращение этого комплекса в продукты реакции (С + D) с высвобождением катализатора



Применение квазистационарного приближения к этой схеме (при условии $k_2 \gg k_{-1}$) позволяет выразить скорость образования продуктов через концентра-

ции реагентов и катализатора:

$$r = \frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A][B]}{k_{-1} + k_2 [B]} [K]. \quad (23.4.a)$$

Это уравнение лежит в основе кинетики гомогенных каталитических реакций. Из него видно, что скорость реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора, что хорошо согласуется с опытными данными для многих реакций. Предельные формы этого уравнения рассматриваются в задаче 23-2 (см. ч. 2).

В квазиравновесном приближении ($k_{-1} \gg k_2$) скорость каталитического процесса (23.3) равна

$$r = \frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A][B][K]. \quad (23.4.b)$$

И в этом случае сохраняется первый порядок реакции по катализатору.

Многие гомогенные реакции катализируются кислотами или основаниями. Реакции, катализируемые ионами H^+ (H_3O^+) или OH^- , относят к *специфическому кислотному* или *основному* катализу. Простейшие механизмы этих реакций включают обратимое взаимодействие субстрата (S) с каталитической частицей и превращение образующегося комплекса в продукт (P):

$S + H_3O^+ \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} SH^+ + H_2O \xrightarrow{k_2} P + H_3O^+$ — специфический кислотный катализ,

$SH + OH^- \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} S^- + H_2O \xrightarrow{k_2} P + OH^-$ — специфический основной катализ.

Специфический кислотный катализ характерен для реакций дегидратации спиртов и кето-енольной таутомеризации, а специфический основной катализ — для альдольной конденсации. Гидролиз сложных эфиров ускоряется как в кислой, так и в щелочной среде.

Кинетику подобных реакций рассмотрим на примере специфического кислотного катализа (см. также ч. 2, пример 23-1). Скорость каталитической реакции пропорциональна концентрации протонированной формы субстрата:

$$r = k_2 [SH^+]. \quad (23.5)$$

В квазиравновесном приближении эту концентрацию можно выразить через константу основности субстрата:¹⁾

$$K_b = \frac{a_{SH^+} a_{H_2O}}{a_S a_{H_3O^+}} = \frac{[SH^+]}{[S]} \frac{\gamma_{SH^+}}{\gamma_S} \frac{a_{H_2O}}{a_{H_3O^+}}, \quad (23.6)$$

$$[SH^+] = K_b [S] \frac{\gamma_S}{\gamma_{SH^+}} \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} = K_b [S] h_0, \quad (23.7)$$

где γ — коэффициенты активности, a — активности, h_0 — кислотность среды.

$$h_0 = \frac{\gamma_S}{\gamma_{SH^+}} \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}}, \quad (23.8)$$

Чем больше значение h_0 , тем сильнее протонирован субстрат. В очень разбавленном водном растворе все коэффициенты активности и активность воды близки к единице, поэтому кислотность совпадает с концентрацией ионов гидроксония: $h_0 = [H_3O^+]$.

¹⁾ Константа K_b соответствует равновесию $S + H_3O^+ \rightleftharpoons SH^+ + H_2O$.

Таблица 23.2. Функция кислотности некоторых кислот и суперкислот

Кислота	$-H_0$	Ссылка
CF_3COOH	2.7	1
H_2SO_4	11.9	2
HClO_4	13.0	3
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	13.7	1
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	14.1	2
HF	15.0	3
HSO_3F	15.1	2
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H} + 1.0\%\text{SbF}_5$	16.8	1
$\text{HSO}_3\text{F} + 11\text{мол.}\%\text{SbF}_5$	19.0	2
$\text{HSO}_3\text{F} \cdot \text{SbF}_5$	23.0	3
HSbF_6	28.0	3

1. S. Saito, S.-i. Saito, T. Ohwada, K. Shudo // Chem. Pharm. Bull., 1991, v. 39, no. 10, pp. 2718–2720.
2. R. J. Gillespie, T. E. Peel // J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, pp. 5173–5178.
3. G. Olah // J. Org. Chem., 2005, v. 70, no. 7, pp. 2413–2429.

Логарифм кислотности, взятый с обратным знаком, называют *функцией кислотности Гаммета*:

$$H_0 = -\lg h_0. \quad (23.9)$$

Эту величину используют для характеристики кислотности среды в концентрированных водных растворах, где активности значительно отличаются от концентраций. Она определяется свойствами только среды, но не субстрата. Для измерения функции кислотности используют индикаторы — семейство структурно близких субстратов с известным значением K_b (или K_a для сопряженной кислоты)¹⁾, для которых можно экспериментально определить отношение концентраций протонированной и непротонированной форм, например спектрофотометрически или с помощью ЯМР. Из (23.7) и (23.9) следует:

$$H_0 = -pK_b(\text{S}) + \lg \frac{[\text{S}]}{[\text{SH}^+]} \quad (23.10)$$

или

$$H_0 = pK_a(\text{SH}^+) + \lg \frac{[\text{S}]}{[\text{SH}^+]} \quad (23.10.a)$$

Значения H_0 некоторых кислот и суперкислот приведены в табл. 23.2. В разбавленных водных растворах функция кислотности совпадает с водородным показателем: $H_0 = \text{pH}$.

Текущая концентрация субстрата связана с его начальной концентрацией уравнением материального баланса: $[\text{S}]_0 = [\text{S}] + [\text{SH}^+]$. Учитывая это соотношение, а также уравнения (23.5) и (23.7), выражаем скорость каталитической

¹⁾ Например, ароматических аминов или нитросоединений (для суперкислот).

реакции через начальную концентрацию субстрата:

$$r = k[S]_0, \quad (23.11)$$

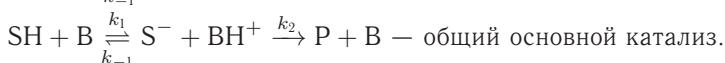
где опытная константа скорости k зависит от кислотности среды h_0 :

$$k = \frac{k_2 K_b h_0}{1 + K_b h_0}. \quad (23.12)$$

Измеряя константу скорости в растворах с разной кислотностью, можно определить значения k_2 и K_b . В двойных обратных координатах $1/k-1/h_0$ уравнение (23.12) приобретает линейную форму:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2 K_b} \cdot \frac{1}{h_0}. \quad (23.12.a)$$

Общий кислотный или основной катализ осуществляется кислотами (НА) или основаниями (В) Брёнстеда:



В этом случае каталитический эффект зависит от природы кислоты или основания, служащих катализаторами. Эта зависимость определяется главным образом силой кислоты или основания. Для реакций общего кислотного или основного катализа с одним и тем же субстратом и катализаторами одного ряда известны *корреляционные соотношения Брёнстеда* между константами скорости каталитических реакций и константами кислотности (K_a) или основности (K_b) катализатора:

$$\begin{aligned} k_{\text{НА}} &= \text{const} \cdot K_a^\alpha, \\ k_{\text{В}} &= \text{const} \cdot K_b^\beta, \end{aligned} \quad (23.13)$$

где α и β — эмпирические параметры, не превышающие 1 и постоянные для данной реакции. Эти соотношения имеют эмпирический характер, однако им можно дать теоретическое обоснование (см. ч. 2, задачи 23-5 и 23-7).

При кинетическом анализе общего кислотного катализа наряду с каталитическим действием кислоты НА необходимо учитывать влияние ионов H_3O^+ и самой воды, поэтому кинетические уравнения в общем случае имеют вид

$$r = (k_{\text{НА}}[\text{НА}] + k_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]) [S]. \quad (23.14.a)$$

При постоянных рН и концентрации катализатора это уравнение описывает реакцию первого порядка. Аналогичное уравнение для общего основного катализа выглядит следующим образом:

$$r = (k_{\text{В}}[\text{В}] + k_{\text{ОН}^-}[\text{ОН}^-] + k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]) [\text{SH}]. \quad (23.14.б)$$

Из соотношений (23.8) и (23.12) для специфического кислотного катализа следует, что константа скорости зависит от коэффициентов активности, которые, в свою очередь, определяются ионной силой раствора. Поэтому изменение ионной силы раствора может повлиять на скорость каталитической реакции.

Это влияние называют *первичным солевым эффектом*.¹⁾ Зависимость скорости реакции от ионной силы можно анализировать в рамках теории Дебая–Хюккеля (см. § 11).

Из соотношений (23.14) для общего кислотно-основного катализа видно, что скорость реакции зависит от концентрации кислоты или основания. Добавление к раствору одноименных ионов A^- или BH^+ приведет к смещению кислотно-основного равновесия и увеличению этих концентраций, поскольку

$$[HA] = [A^-] \left(\frac{[H^+]}{K_a} \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \right), \quad (23.15)$$

что повлияет на константу скорости. Это явление называют *вторичным солевым эффектом*.

Ферментативный катализ

Катализаторы биологических процессов, протекающих в живых организмах, представляют собой белковые молекулы,²⁾ которые называют *ферментами* или *энзимами*.

Простейшая схема ферментативного катализа включает обратимое образование промежуточного комплекса фермента (E) с реагирующим веществом (*субстратом*, S) и превращение этого комплекса в продукт реакции (P):



Для описания кинетики этой схемы Михаэлис и Ментен (1913) использовали *квазиравновесное приближение*. Применение квазиравновесного приближения к этой схеме (при условии $k_2 \ll k_{-1}$) с учетом уравнения материального баланса $[E] + [ES] = [E]_0$ (индекс «0» обозначает начальную концентрацию) позволяет выразить скорость образования продукта через начальную концентрацию фермента и текущую концентрацию субстрата:

$$r = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_S + [S]}, \quad (23.17.a)$$

где $K_S = k_{-1}/k_1 = [E] \cdot [S]/[ES]$ — *субстратная константа*. При увеличении концентрации субстрата скорость реакции стремится к предельному значению: $r_{\max} = k_2 \cdot [E]_0$. Скорость реакции связана с максимальной скоростью соотношением

$$r = \frac{r_{\max}[S]}{K_S + [S]}. \quad (23.17.б)$$

Обычно в эксперименте измеряют зависимость начальной скорости ферментативной реакции от начальной концентрации субстрата: $r_0 = f([S]_0)$. Проведение таких измерений для ряда начальных концентраций позволяет определить параметры уравнения (23.17.б) — K_S и r_{\max} .

¹⁾ Первичный солевой эффект характерен не только для каталитических реакций, но и для любых реакций с участием ионов в растворе.

²⁾ Ферментативной активностью могут обладать и другие виды биологических молекул — углеводы и РНК.

Бриггс и Холдейн (1925) для анализа кинетической схемы (23.16) применили *квазистационарное приближение*, которое с тех пор стало общепринятым в кинетике ферментативных реакций. Применение этого метода к схеме (23.16) приводит к *уравнению Михаэлиса–Ментен*:

$$r = \frac{d[P]}{dt} = \frac{r_{\max}[S]}{K_M + [S]}, \quad (23.18)$$

где $r_{\max} = k_2 \cdot [E]_0$ — максимальная скорость реакции (при бесконечно большой концентрации субстрата), K_M — *константа Михаэлиса*

$$K_M = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}. \quad (23.19)$$

Эта константа равна концентрации субстрата, при которой скорость реакции равна половине максимальной скорости (рис. 23.3.а). Типичные значения K_M от 10^{-6} до 10^{-2} моль \cdot л $^{-1}$ (табл. 23.3). Константа Михаэлиса характеризует специфичность фермента по отношению к субстрату (чем меньше константа, тем больше специфичность). Если для рассматриваемого механизма выполняется условие $k_{-1} \gg k_2$, тогда $K_M \approx \frac{k_{-1}}{k_1} = K_S$, где K_S — субстратная константа. В этом случае можно рассматривать K_M как величину, характеризующую сродство фермента к субстрату. В общем случае $K_M \geq K_S$, причем экспериментальное значение K_M представляет собой максимальное значение K_S . В случаях, для которых $k_2 \gg k_{-1}$, константа Михаэлиса $K_M \approx k_2/k_1$ и отличается от субстратной константы K_S .

Константу скорости k_2 , которая характеризует активность фермента, называют *частотой оборотов*. Она равна числу молекул субстрата, которые превращаются на активном центре фермента в единицу времени, и может изменяться в пределах от 10^0 до 10^6 с $^{-1}$ (табл. 23.4).

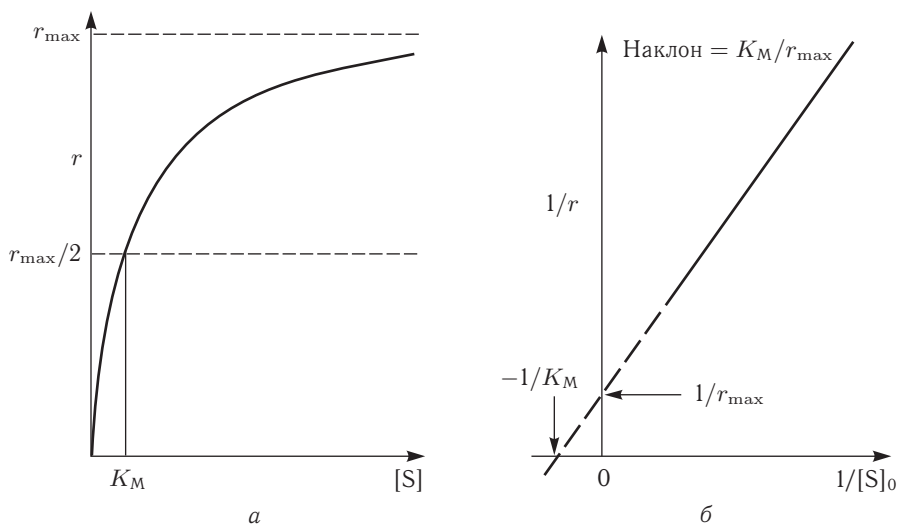


Рис. 23.3. Графическое представление уравнения Михаэлиса–Ментен (23.18) (а) и линейаризация уравнения (23.18) в двойных обратных координатах (б)

Таблица 23.3. Константы Михаэлиса для некоторых ферментов

Фермент	Субстрат	Константа Михаэлиса K_M , мкмоль · л ⁻¹
Карбоангидраза	СО ₂	8 000
Химотрипсин	Ацетил-L-триптофанами́д	5 000
β -Галактозидаза	Лактоза	4 000
Пируваткарбоксилаза	НСО ₃ ⁻	1 000
	Пируват	400
	АТФ	60
Пенициллиназа	Бензилпенициллин	50
Лизоцим	Гекса-N-ацетилглюкозамин	6
Аргинин-тРНК-синтетаза	АТФ	300
	Аргинин	3
	тРНК	0,4

Уравнение (23.18) можно записать в других координатах, более удобных для обработки экспериментальных данных:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_{\max}} + \frac{K_M}{r_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} \quad (23.20.a)$$

(координаты Лайнуивера–Берка или двойные обратные координаты) или

$$r = r_{\max} - K_M \cdot \frac{r}{[S]} \quad (23.20.b)$$

(координаты Иди–Хофсти, см. пример 23-2, ч. 2).

Для определения параметров K_M и r_{\max} по уравнениям (23.20.a) и (23.20.b) проводят серию измерений начальной скорости реакции при разных начальных

Таблица 23.4. Частота оборотов для некоторых ферментов

Фермент	Частота оборотов k_2 , с ⁻¹
Карбоангидраза	600 000
3-Кетостероидизомераза	280 000
Ацетилхолинэстераза	25 000
β -Амилаза	18 000
Пенициллиназа	2 000
Лактатдегидрогеназа	1 000
Химотрипсин	100
ДНК-полимераза I	15
Триптофансинтетаза	2
Лизоцим	0,5

концентрациях субстрата и представляют экспериментальные данные в координатах $1/r_0 - 1/[S]_0$ (рис. 23.3.б) или $r_0 - r_0/[S]_0$.

Иногда течение ферментативной реакции осложняется присутствием *ингибиторов* — веществ, способных образовывать комплексы с ферментом или фермент-субстратным комплексом. Различают *конкурентное*, *бесконкурентное*, *неконкурентное* и смешанное ингибирование.

При конкурентном механизме ингибитор (I) конкурирует с субстратом за активные участки фермента (рис. 23.4). Как только ингибитор занимает активный центр фермента, субстрат уже не может связаться с последним. Простейшая кинетическая схема данного процесса имеет вид

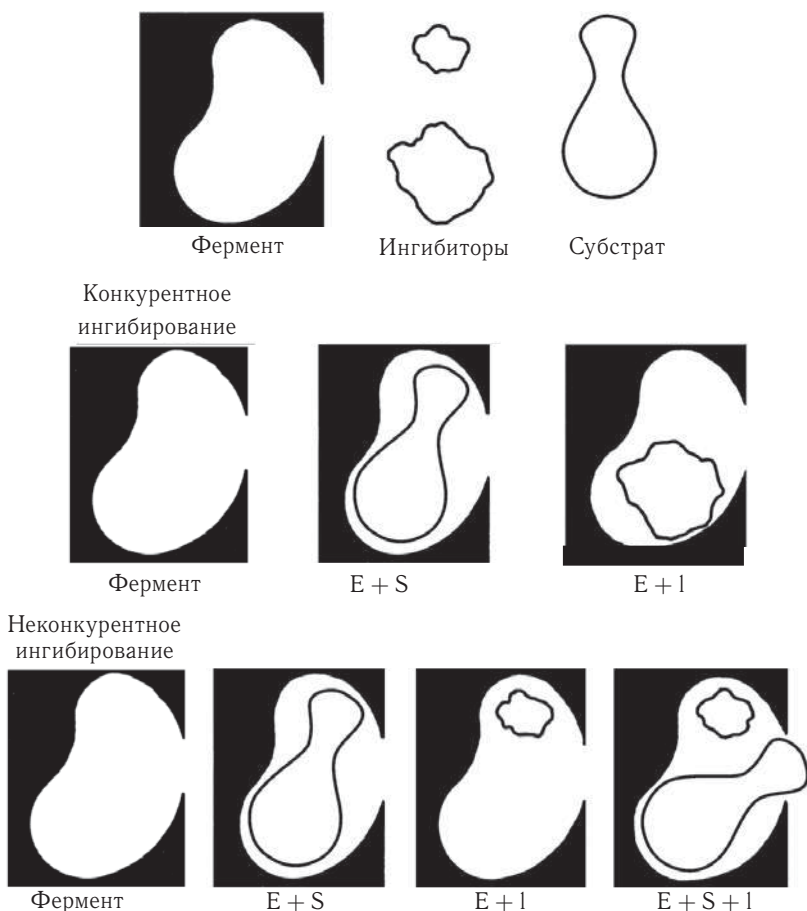
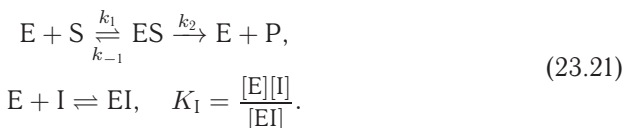


Рис. 23.4. Схемы конкурентного и неконкурентного ингибирования

Применение квазистационарного приближения к комплексу ES и квазиравновесного приближения к комплексу EI с учетом уравнений материального баланса $[E] + [ES] + [EI] = [E]_0$ и $[I] \approx [I]_0$ дает для скорости реакции уравнение типа (23.18):

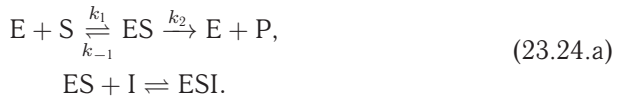
$$r = \frac{r_{\max}[S]}{K_{M,\text{eff}} + [S]}, \quad (23.22)$$

где эффективная константа Михаэлиса связана с исходной концентрацией ингибитора:

$$K_{M,\text{eff}} = K_M \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right). \quad (23.23)$$

Величину $K_I = [E] \cdot [I]/[EI]$, которая представляет собой константу диссоциации комплекса фермента с ингибитором, называют *константой ингибирования*. Таким образом, при конкурентном ингибировании увеличивается константа Михаэлиса, а максимальная скорость ферментативной реакции остается неизменной. Это объясняется тем, что при высоких концентрациях субстрата последний вытесняет ингибитор из активных центров фермента.

При *бесконкурентном ингибировании* механизм реакции имеет вид:



В этом случае образуется неактивный комплекс ESI за счет присоединения ингибитора к промежуточному комплексу ES с константой ингибирования:

$$K_I = \frac{[ES][I]}{[ESI]} \quad (23.24.b)$$

Применение квазистационарного приближения к комплексу ES и квазиравновесного приближения к комплексу ESI с учетом уравнений материального баланса $[E] + [ES] + [ESI] = [E]_0$ и $[I] \approx [I]_0$ дает для скорости реакции уравнение типа (23.18):

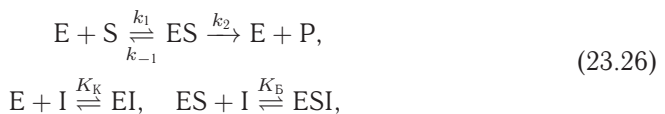
$$r = \frac{r_{\max,\text{eff}}[S]}{K_{M,\text{eff}} + [S]}, \quad (23.25.a)$$

где

$$K_{M,\text{eff}} = \frac{K_M}{\left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right)}, \quad r_{\max,\text{eff}} = \frac{r_{\max}}{\left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right)} \quad (23.25.b)$$

В этом случае и константа Михаэлиса, и максимальная скорость уменьшаются в одинаковое число раз.

В общем случае (чаще всего) имеет место *смешанное ингибирование*, когда ингибитор образует комплексы и с ферментом, и с комплексом фермент-субстрат:



где K_K и K_B — константы конкурентного и бесконкурентного ингибирования соответственно. Решая задачу аналогично предыдущей, получаем выражение для начальной скорости в следующем виде:

$$r = \frac{r_{\max}[S]}{K_M \left(1 + \frac{[I]_0}{K_K}\right) + [S] \left(1 + \frac{[I]_0}{K_B}\right)}. \quad (23.27)$$

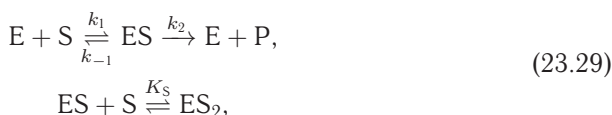
При смешанном ингибировании изменяются и константа Михаэлиса, и максимальная скорость ферментативной реакции.

В частном случае, когда $K_K = K_B = K_I$, имеет место *неконкурентное ингибирование*. Решение кинетической схемы в этом случае имеет вид:

$$r = \frac{\frac{r_{\max}}{\left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right)}[S]}{K_M + [S]} \quad (23.28)$$

При неконкурентном ингибировании максимальная скорость реакции уменьшается, а константа Михаэлиса остается неизменной.

При *субстратном ингибировании* в роли ингибитора выступает вторая молекула субстрата, которая связывается с фермент-субстратным комплексом и препятствует его превращению в продукты:



где $K_S = \frac{[ES][S]}{[ES_2]}$. В квазистационарном приближении с учетом материального баланса $[E]_0 = [E] + [ES] + [ES_2]$ получаем

$$r = \frac{r_{\max}[S]}{K_M + [S] + \frac{[S]^2}{K_S}} \quad (23.30)$$

При малых концентрациях субстрата слагаемым $[S]^2/K_S$ в знаменателе можно пренебречь, и уравнение (23.30) превращается в обычное уравнение Михаэлиса–Ментен (23.18). При больших концентрациях субстрата слагаемое $[S]^2/K_S$ вносит существенный вклад, и скорость реакции уменьшается.

При высоких концентрациях субстрата ($[S] \gg K_M$) уравнение (23.30) принимает вид:

$$r = \frac{r_{\max}[S]}{[S] + \frac{[S]^2}{K_S}} = \frac{r_{\max}}{1 + \frac{[S]}{K_S}}. \quad (23.31)$$

Линеаризацией этого уравнения в координатах $1/r - [S]$ можно определить значения r_{\max} и K_S (рис. 23.5):

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_{\max}} + \frac{[S]}{r_{\max}K_S}. \quad (23.32)$$

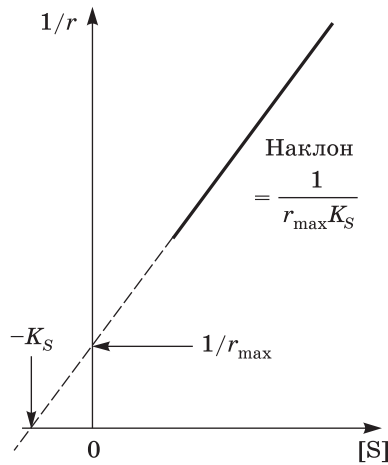


Рис. 23.5. Графическое определение r_{\max} и K_S по уравнению (23.32)

Гетерогенный катализ

Гетерогенные реакции с твердыми катализаторами могут протекать как на поверхности, так и в порах катализатора. В общем случае выделяют семь основных стадий: 1) диффузия вещества к поверхности катализатора (внешняя диффузия); 2) диффузия вещества в порах (внутренняя диффузия); 3) адсорбция вещества на поверхности или в порах; 4) химическая реакция в адсорбционном слое на поверхности или в порах; 5) десорбция продуктов; 6) диффузия продуктов из пор; 7) диффузия продуктов от поверхности в объем. В зависимости от параметров катализатора (удельной поверхности, диаметра и формы пор) и свойств субстрата (коэффициентов внешней и внутренней диффузии) любая из этих стадий может оказаться лимитирующей.

Рассмотрим в качестве примера простую модель — одномерную внешнюю диффузию к плоской поверхности катализатора, на которой происходит химическая реакция первого порядка $A \rightarrow P$ с константой скорости k_T . Обозначим $[A]_{об}$ концентрацию реагента в объеме жидкой или газовой фазы, $[A]_{пов}$ — его концентрацию в поверхностном слое, D — коэффициент диффузии вещества A , L — толщину диффузионного слоя (рис. 23.6), в котором концентрация вещества A меняется от $[A]_{об}$ до $[A]_{пов}$, x — расстояние до поверхности.

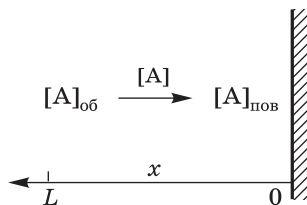


Рис. 23.6. Модель «одномерная диффузия — реакция на поверхности»

В установившемся стационарном режиме диффузионный поток вещества из объема к поверхности равен скорости реакции на поверхности:

$$D \frac{d[A]}{dx} = k_r [A]_{\text{пов.}} \quad (23.33)$$

Принтегрировав это уравнение по x от 0 до L , получим:

$$D ([A]_{\text{об}} - [A]_{\text{пов.}}) = k_r [A]_{\text{пов.}} L. \quad (23.34)$$

Это уравнение позволяет выразить концентрацию вблизи поверхности через концентрацию в объеме

$$[A]_{\text{пов.}} = \frac{D}{k_r L + D} [A]_{\text{об}} \quad (23.35)$$

и найти скорость реакции на поверхности:

$$r = k_r [A]_{\text{пов.}} = \frac{k_r D}{k_r L + D} [A]_{\text{об}} = k_{\text{оп}} [A]_{\text{об}}. \quad (23.36)$$

Опытная константа скорости в кинетическом уравнении (23.36) определяется комбинацией кинетических и диффузионных параметров:

$$k_{\text{оп}} = \frac{k_r D}{k_r L + D}. \quad (23.37)$$

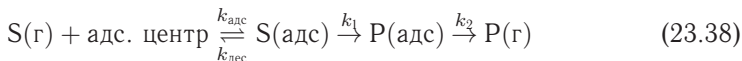
Если определить константу скорости диффузии $k_d = D/L$ ¹⁾, то уравнение (23.37) приобретает симметричный вид:

$$k_{\text{оп}} = \frac{k_r k_d}{k_r + k_d}. \quad (23.37.a)$$

Таким образом, опытная константа скорости представляет собой среднее геометрическое между константами скорости диффузии и реакции.

Полученное соотношение упрощается в двух предельных случаях. Если на поверхности происходит быстрая реакция, то $k_r \gg k_d$ и, следовательно, $k_{\text{оп}} \approx k_d$. Такой режим называют диффузионным, поскольку именно диффузия является лимитирующей стадией. Напротив, если диффузия происходит быстро, а реакция медленно, $k_r \ll k_d$ и, следовательно $k_{\text{оп}} \approx k_r$. Эту ситуацию называют кинетическим режимом. Соотношения, аналогичные (23.37.a), выполняются и для более сложных моделей внешней диффузии (см. § 24).

Рассмотрим адсорбцию реагента на поверхности катализатора без учета диффузии. Если считать, что адсорбционное равновесие устанавливается быстро, то скорость каталитической реакции определяется скоростью реакции в адсорбционном слое, где роль реагента играют свободные адсорбционные центры. Простейший механизм гетерогенного катализа описывается схемой:



На энергетическом профиле реакции, протекающей на поверхности катализатора, появляются дополнительные максимумы и минимумы (рис. 23.7), свя-

¹⁾ Эта константа, как и константа скорости k_r , определяется в расчете на единицу площади поверхности катализатора и имеет размерность м/с.

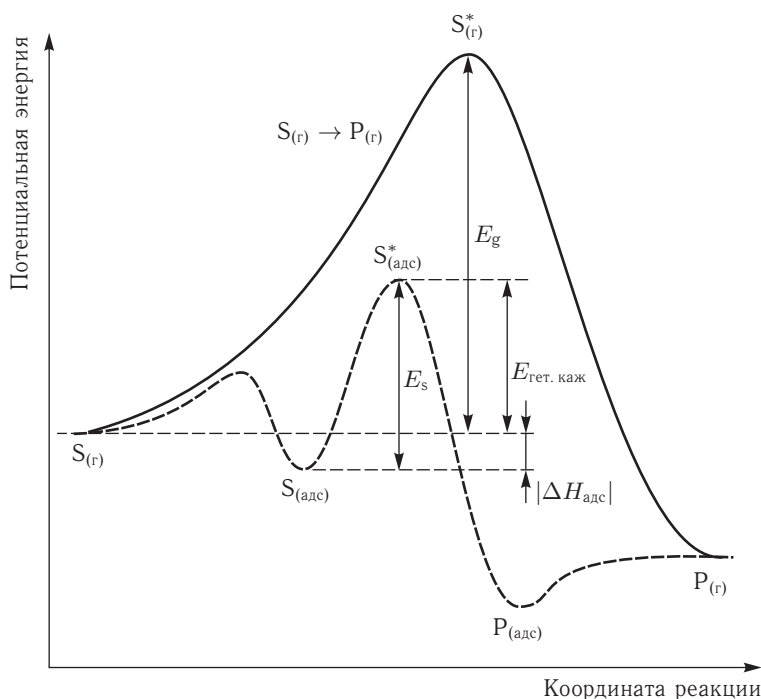


Рис. 23.7. Изменение энергетического профиля гомогенной реакции $S_{(г)} \rightarrow P_{(г)}$ при гетерогенном катализе. E_g — энергия активации гомогенной реакции, E_s — истинная энергия активации гетерогенной реакции

занные с процессами адсорбции реагентов ($S_{(г)} \rightarrow S_{(адс)}$), десорбции продуктов ($P_{(адс)} \rightarrow P_{(г)}$) и химической реакции в адсорбционном слое ($S_{(адс)} \rightarrow P_{(адс)}$). Кажущаяся энергия активации гетерогенной реакции $E_{гет. каж.}$ меньше истинной энергии активации в адсорбционном слое E_s на величину энтальпии адсорбции реагента:

$$E_{гет. каж.} = E_s - |\Delta H_{адс}| \quad (23.39)$$

В общем случае уравнение химической реакции на поверхности можно записать следующим образом:



Скорость гетерогенной реакции пропорциональна произведению степеней заполнения поверхности реагентами и свободными центрами:

$$r = k_1 \theta_{S_1}^{\nu_1} \dots \theta_0^{\Delta n}, \quad (23.40)$$

где степени заполнения θ при условии адсорбционного равновесия по каждому веществу определяются по уравнению Ленгмюра (10.17):

$$\theta_{S_i} = \frac{K_{L,S_i} p_{S_i}}{1 + \sum_k K_{L,S_k} p_{S_k} + \sum_k K_{L,P_k} p_{P_k}} \quad (23.41)$$

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + \sum_k K_{L,S_k} p_{S_k} + \sum_k K_{L,P_k} p_{P_k}}$$

(K_L — константы адсорбционного равновесия, p — парциальные давления). Таким образом, скорость гетерогенной каталитической реакции определяется давлениями не только реагентов, но и продуктов реакции.

Применим уравнения (23.40) и (23.41) к простейшему случаю — реакции изомеризации на поверхности гетерогенного катализатора: $S(\text{адс}) \rightarrow P(\text{адс})$. В этой реакции изомеризации свободные адсорбционные центры не участвуют ($\Delta n = 0$), поэтому скорость реакции пропорциональна степени заполнения поверхности молекулами реагента:

$$r = k_1 \theta_S, \quad (23.42)$$

а степень заполнения определяется уравнением Ленгмюра:

$$\theta_S = \frac{K_{L,SPS}}{1 + K_{L,SPS} + K_{L,PP}}. \quad (23.43)$$

Скорость реакции равна:

$$r = \frac{k_1 K_{L,SPS}}{1 + K_{L,SPS} + K_{L,PP}}. \quad (23.44)$$

Рассмотрим предельные случаи полученного кинетического уравнения. Если адсорбционная способность реагента и продукта мала, $K_{L,SPS} \ll 1$, $K_{L,PP} \ll 1$, то степень заполнения пропорциональна парциальному давлению реагента и реакция имеет первый порядок:

$$r = k_1 K_{L,SPS}. \quad (23.45)$$

При этом эффективная константа скорости включает два сомножителя, каждый из которых экспоненциально зависит от температуры:

$$k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_g}{RT}\right) \quad (23.46.a)$$

$$K_{L,S} = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{адс.}}}{RT}\right) \quad (23.46.б)$$

Экспериментальная энергия активации складывается из энергии активации гетерогенной реакции и энтальпии адсорбции (которая обычно имеет отрицательное значение), что подтверждает уравнение (23.39).

Если же адсорбционная способность продукта мала, а реагента велика, $K_{L,PP} \ll 1 \ll K_{L,SPS}$, то почти вся поверхность заполнена молекулами реагента, скорость реакции постоянна:

$$r = k_1$$

и реакция имеет нулевой порядок. Этот режим соответствует максимальной производительности катализатора.

Несмотря на то, что зависимость скорости реакции от давления реагента (23.44) не является степенной, возможно определить эффективный порядок по реагенту. Будем считать для простоты, что продукт быстро десорбируется с поверхности, и предположим, что в определенной, небольшой области давлений реагента скорость реакции приближенно пропорциональна p^α . Найдем α из условия, что степенная функция описывает не только скорость, но и ее производную по давлению:

$$\begin{aligned} r &= \frac{k_1 K_L p}{1 + K_L p} = \text{const} \cdot p^\alpha \\ \frac{dr}{dp} &= \frac{k_1 K_L}{(1 + K_L p)^2} = \text{const} \cdot \alpha p^{\alpha-1}. \end{aligned} \quad (23.47)$$

Поделив второе уравнение на первое, находим порядок по реагенту:

$$\alpha = \frac{1}{1 + K_L p}. \quad (23.48)$$

Мы видим, что порядок меняется в ходе реакции, по мере уменьшения p . Это характерно для гетерогенных реакций. При высоких давлениях $K_L p \gg 1$, и порядок почти нулевой, при низких давлениях или слабой адсорбции реагента $K_L p \ll 1$ и реакция имеет порядок, близкий к первому. Оба эти предельных случая рассмотрены выше.

Кинетика двухсубстратных реакций на однородной поверхности катализатора рассматривается аналогично, ей посвящен пример 23-5.

§ 24. Кинетика реакций в конденсированной фазе

Кинетика реакций в растворах

Основное отличие кинетических моделей реакций в конденсированной фазе, в частности, в растворах — учет диффузионных ограничений, с которыми практически не приходится сталкиваться при рассмотрении газофазных реакций. Диффузия — процесс переноса вещества под действием разности термодинамических потенциалов, в результате которого происходит выравнивание концентраций или установление равновесного распределения концентраций частиц данного сорта в среде. Для описания диффузионных процессов используют законы Фика. При выводе первого закона Фика предполагается, что градиент концентраций не изменяется с течением времени, т. е. диффузия является стационарной. Второй закон Фика выводится из первого в предположении независимости коэффициента диффузии от концентрации.

Согласно первому закону Фика, плотность диффузионного потока вещества (т. е. количество вещества, диффундирующего в единицу времени через единицу площади поверхности) прямо пропорциональна градиенту концентрации:

$$j = -D \frac{dc}{dx}. \quad (24.1)$$

где j — поток [моль/(м²·с)], dc/dx — изменение концентрации вещества вдоль выбранного направления x [моль/(м³·м)], D — коэффициент диффузии [м²/с], численно равный плотности потока массы вещества при единичном градиенте плотности. Так как плотность потока массы вещества направлена в сторону убыли концентрации, а градиент концентрации — в противоположном направлении, в формуле (24.1) присутствует знак минус. В изотропных средах коэффициент диффузии представляет собой *скалярную* величину, в анизотропных средах — *тензорную*, так как диффузионные перемещения по разным направлениям протекают с разной скоростью.

Второй закон Фика описывает изменение общей концентрации диффундирующего вещества в каждой точке среды. В случае одномерной диффузии

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (24.2.a)$$

при трехмерной диффузии

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right). \quad (24.2.b)$$

Коэффициенты диффузии для пары «вещество—среда» обычно измеряются экспериментально; в случае отсутствия данных порядки величин можно оценить, используя простые модели. Так, для газа

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{l}, \quad (24.3.a)$$

где \bar{v} — средняя скорость движения частиц в газе, пропорциональная $T^{1/2}$, \bar{l} — средняя длина пробега, обратно пропорциональная давлению p , откуда следует соответствующая зависимость коэффициента диффузии от переменных T и p . При оценке коэффициента диффузии частицы сферической формы, движущейся в вязкой жидкости, можно использовать уравнение Стокса—Эйнштейна:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}. \quad (24.3.b)$$

где η — вязкость среды, r — радиус частицы. В случае диффузионного вращения последнее выражение несколько видоизменяется:

$$D = \frac{k_B T}{8\pi\eta r^3}. \quad (24.3.b)$$

Порядки численных значений D составляют 10^{−4} м²/с для газов при обычных условиях, 10^{−9} м²/с — для жидкостей и 10^{−11} м²/с — для твердых тел.

При моделировании конкурирующих процессов диффузии и химических реакций возможны три варианта:

1. скорость определяющим процессом является диффузия,
2. скорости процессов диффузии и химической реакции сопоставимы,
3. общую скорость процесса лимитирует химическая реакция.

Далее рассмотрим каждый из этих вариантов.

Лимитирующая стадия — диффузия. Скорость химической реакции между веществами А и В пропорциональна произведению потока частиц В (j_B) и концентрации частиц А в растворе (c_A^0). Последняя величина известна, поэтому необходимо получить выражение для расчета потока j_B .

Рассмотрим схему взаимодействия частиц А и В, представленную на рис. 24.1.

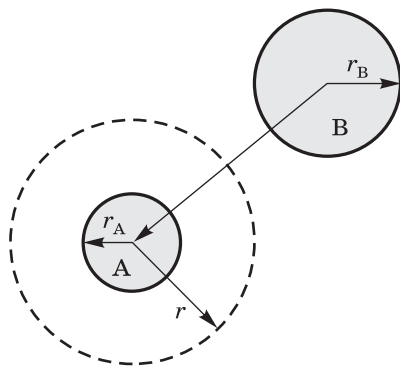


Рис. 24.1. Схема взаимодействия частиц А и В при выводе уравнения Смолуховского для скорости химической реакции при наличии диффузионных ограничений

Радиусы частиц обозначим r_A и r_B , примем, что частица А неподвижна, а В движется в направлении А. Если принять допущение о безактивационном характере процесса, то как только частицы столкнутся (т. е. расстояние между их центрами достигнет $r = r_A + r_B$), произойдет химическая реакция. Поток частиц В, пересекающий сферу радиуса r , составляет ¹⁾

$$j_B = 4\pi r^2 D_B \frac{dc_B^s}{dr}. \quad (24.4.a)$$

где c_B^s — концентрация вещества В на поверхности радиуса r . Выражение (23.4.a) можно переписать в эквивалентном виде

$$\frac{dc_B^s}{dr} = \frac{j_B}{4\pi r^2 D_B}, \quad (24.4.б)$$

при интегрировании которого получается выражение для концентрации В в граничном слое:

$$c_B^s = \text{const} - \frac{j_B}{4\pi r D_B}. \quad (24.5.a)$$

Постоянную интегрирования можно найти из условия, что при $r \rightarrow \infty$, $c_B^s \rightarrow c_B^0$, в результате чего получается выражение для расчета концентрации В в граничном слое радиуса r :

$$c_B^s = c_B^0 - \frac{j_B}{4\pi r D_B} \quad (24.5.б)$$

или с учетом возможной диффузии А:

$$c_B^s = c_B^0 - \frac{j_B}{4\pi r (D_B + D_A)} \quad (24.5.в)$$

При соприкосновении частиц А и В произойдет химическая реакция (ранее принято допущение о безактивационном характере процесса), т. е. при $r = r_A + r_B$, концентрация В в граничном слое станет равной нулю ($c_B^s = 0$). С учетом этого получается выражение для потока частиц В:

$$j_B = 4\pi (r_B + r_A) (D_B + D_A) c_B^0, \quad (24.6)$$

¹⁾ В формуле отсутствует знак «—», так как поток массы вещества имеет то же направление, что и градиент концентрации

подставляя которое в выражение для скорости реакции, получаем для незаряженных частиц:

$$r = j_B c_A^0 = 4\pi (r_B + r_A) (D_B + D_A) c_B^0 c_A^0 = k_d c_B^0 c_A^0, \quad (24.7)$$

где

$$k_d = 4\pi (r_B + r_A) (D_B + D_A). \quad (24.8)$$

Это выражение для константы скорости диффузии называют уравнением Смолуховского. Если в уравнении (24.8) коэффициенты диффузии компонентов А и В записать через уравнение Стокса—Эйнштейна, то получим другую форму уравнения Смолуховского:

$$k_d = \frac{2k_B T (r_A + r_B)^2}{3\eta r_A r_B}. \quad (24.9)$$

Скорости химической реакции и диффузии сопоставимы. В стационарном режиме диффузионный поток к частице А равен скорости реакции:

$$j_B = k_r c_B^s. \quad (24.10)$$

Подставляем (24.10) в (24.5.в)

$$c_B^s = c_B^0 - \frac{k_r c_B^s}{4\pi r (D_B + D_A)} \quad (24.11)$$

и разрешаем полученное уравнение относительно c_B^s :

$$c_B^s = \frac{c_B^0}{1 + \frac{k_r}{4\pi r (D_B + D_A)}} = \frac{c_B^0}{1 + \frac{k_r}{k_d}}. \quad (24.12)$$

С учетом того, что в объеме раствора содержится c_A^0 частиц А, полная скорость химического превращения описывается выражением:

$$r = k_r c_A^0 c_B^s = \frac{k_r}{1 + \frac{k_r}{k_d}} c_A^0 c_B^0 = k_{r,d} c_A^0 c_B^0, \quad (24.13)$$

где опытная константа скорости

$$k_{r,d} = \frac{k_r k_d}{k_d + k_r}, \quad (24.14)$$

представляет собой среднее геометрическое констант скорости реакции и диффузии. Обратная ей величина складывается из обратных констант скорости конкурирующих процессов:

$$\frac{1}{k_{r,d}} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_d}. \quad (24.15)$$

Если в формуле (24.13) принять, что $k_r \ll k_d$ (что эквивалентно случаю, когда **лимитирующей стадией является химическая реакция**), получаем обычное выражение для скорости химической реакции без диффузионных ограничений:

$$r = k_r c_A^0 c_B^0. \quad (24.16)$$

Рассмотрим температурную зависимость скорости реакции при наличии диффузионных ограничений. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса:

$$\frac{d \ln k_r}{dT} = \frac{E_r}{RT^2}. \quad (24.17)$$

в то время как в температурную зависимость k_d (уравнение (24.9)) вносит вклад и изменение вязкости с температурой

$$\frac{d \ln k_d}{dT} = \frac{1}{T} - \frac{d \ln \eta}{dT} = \frac{RT - E_d}{RT^2}. \quad (24.18)$$

Энергии активации диффузионных процессов меньше энергий активации химических реакций, поэтому константа скорости k_r гораздо более чувствительна к изменению температуры, чем k_d . При повышении температуры на каждый градус скорость взаимодействия между веществами увеличивается приблизительно на 10–30%, в то время как скорость переноса веществ изменяется всего на 1–4%. Все это приводит к тому, что с изменением температуры процесс может перейти из кинетической в диффузионную область или наоборот (рис. 24.2).

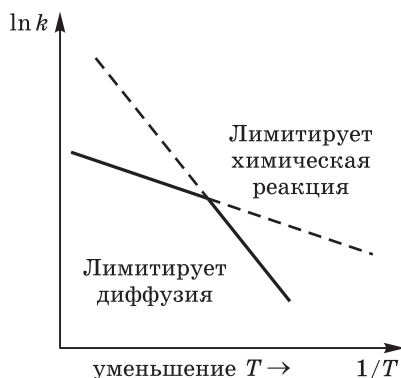


Рис. 24.2. Температурная зависимость опытной константы скорости (сплошная кривая) при наличии диффузионных ограничений. Сплошные линии соответствуют реально измеримым величинам, пунктирные — результаты экстраполяции в другую кинетическую область

Реакции в растворах имеют еще и ряд особенностей, помимо связанных с процессами диффузии, это — так называемые *солевые* и *клеточный* эффекты.

Солевые эффекты принято подразделять на *первичные* и *вторичные*. В первом случае наблюдается увеличение скорости химической реакции при добавлении стороннего (не имеющего общего иона) электролита, т. е. при увеличении ионной силы раствора. Вторичный солевой эффект наблюдается в присутствии кислоты или основания, в результате чего увеличивается концентрация одной из ионных форм, участвующих в реакции. Солевые эффекты могут быть объяснены с использованием представлений теорий кинетики (см. далее) или в рамках линейной термодинамики неравновесных процессов. В 6-й главе настоящего учебного пособия показана связь между обобщенной объемной плотностью потока в случае химической реакции и химической переменной ξ , которая зависит от присутствия дополнительных веществ в системе, даже если они непосредственно в реакции не участвуют.

Клеточный эффект — изменение скорости химической реакции в конденсированной среде за счет попадания пары реагирующих частиц в окружение молекул среды (растворителя). В результате вынужденного пребывания частиц вблизи друг друга увеличивается вероятность их взаимодействия. Так, напри-

мер, при совместном распаде двух инициаторов, образующих радикалы R^I и R^{II} , в газовой фазе образуются частицы $R^I R^I$, $R^I R^{II}$ и $R^{II} R^{II}$ в соотношении 1:2:1, в то время как в растворе — преимущественно $R^I R^I$ и $R^{II} R^{II}$.

Химические реакции в твердой фазе. Топохимические реакции

Кинетика реакций в твердой фазе является предметом подробного обсуждения во многих специализированных учебниках и монографиях (см. список рекомендуемой литературы). В данной книге мы рассмотрим только один тип реакций в твердой фазе — топохимические реакции — и познакомимся с особенностями кинетического описания таких процессов. Термин «топохимическая реакция» был предложен в 1919 г. Кольшуттером (*τόπος* — от греч. «место») для реакций, протекание которых связано с определенным местом (позицией) в кристалле.

При моделировании кинетики реакций в твердой фазе, в том числе, топохимических реакций, в качестве переменной состава используют не концентрацию вещества, а степень превращения, равную отношению изменения количества i -го вещества к его начальному количеству в системе (n_0):

$$\alpha_i = (n_{0,i} - n_i)/n_{0,i}. \quad (24.19)$$

Зависимость от времени скорости топохимических реакций степени превращения $\alpha(t)$ отличается от таковых для гомогенных реакций (рис. 24.3). В начальный момент времени скорость реакции мала и слабо увеличивается по мере протекания реакции (участок I на рис. 24.3), затем наступает заметное увеличение скорости реакции (участок II), по достижении максимума скорость начинает падать (участок III). Кривая зависимости степени превращения от времени имеет характерный S-образный вид, напоминающий аналогичную кривую для автокаталитических процессов. Такие зависимости можно объяснить, если предположить, что топохимические реакции протекают по следующему механизму (рис. 24.4): на поверхности расположены реакционные ядра, общая площадь которых определяет скорость реакции. В начальный период времени площадь поверхности ядер мала, поэтому невелика и скорость реакции. По мере протекания процесса площадь поверхности ядер увеличивается вплоть до того момента, когда в результате перекрывания поверхностей ядер их площадь не начнет сокращаться; как следствие, будет наблюдаться уменьшение скорости топохимической реакции.

Для вывода уравнения временной зависимости степени превращения воспользуемся подходом Колмогорова–Ерофеева. Примем, что доля прореагировавшего вещества пропорциональна объему ядер:

$$\alpha = \frac{4}{3}\pi N (vt)^3, \quad (24.20)$$

где N — число ядер, v — скорость роста зародышей, t — время. Скорость топохимической реакции

$$\frac{d\alpha}{dt} = 4\pi N v^3 t^2 = (4\pi v^2 t^2) N v. \quad (24.21)$$

В этом выражении произведение в скобках есть не что иное, как площадь поверхности одного зародыша. Учитывая, что при росте зародышей происходит

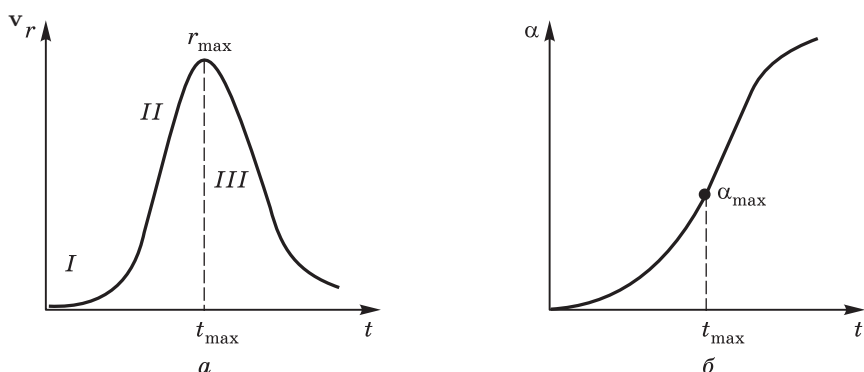


Рис. 24.3. Зависимость от времени (а) скорости топохимической реакции и (б) степени превращения

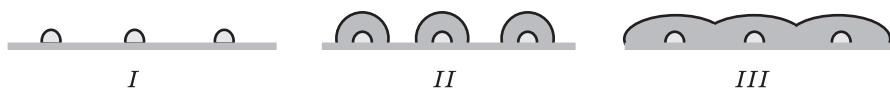


Рис. 24.4. Схема механизма топохимической реакции

их перекрывание, и принимая, что оно пропорционально $(1 - \alpha)$, получаем выражение

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)} = 4\pi v^3 N t^2 dt = k t^2 dt, \quad (24.22)$$

которое можно проинтегрировать для получения зависимости $\alpha(t)$ в явном виде:

$$-\ln(1 - \alpha) = \frac{k t^3}{3} = k' t^3 \quad (24.23.a)$$

или, окончательно,

$$\alpha = 1 - \exp(-k' t^3). \quad (24.23.b)$$

В более сложном варианте модели предполагают, что скорость роста ядер может увеличиваться, в результате чего получают выражение, аналогичное (24.23), но с показателем степени, отличным от 3 (в отечественной литературе его называют уравнением Аврами–Колмогорова или Аврами–Ерофеева):

$$\alpha = 1 - \exp(-k' t^n). \quad (24.23.в)$$

Обычно принимают, что показатель степени n можно представить в виде суммы двух слагаемых, первое из которых равно количеству элементарных стадий роста ядер, а второе — количеству направлений роста. Принято считать, что при $n \geq 1$ исследуемый процесс протекает в кинетической области, при $n < 1$ процесс протекает в диффузионной области.

Для решения обратной задачи экспериментальные данные линеаризуют в координатах $\ln(-\ln(1 - \alpha)) = f(\ln t)$; из тангенса угла наклона можно найти значение n , в то время как длина отрезка, отсекаемого на оси ординат, равна $\ln k'$.

Уравнение (24.23) — далеко не единственный способ описания таких реакций; в задачах второй части учебника представлены и другие аналитические выражения.

В гетерогенных процессах трудно четко выделить лимитирующую стадию, условно ориентируются на значения энергии активации. Если E_A больше 40 Дж/моль, говорят о кинетической области процесса, при $E_A = 10\text{--}20$ кДж/моль — о внешнедиффузионной, если $E_A < 10$ кДж/моль, то о внутридиффузионной.

§ 25. Фотохимические реакции

Один из способов инициировать химические реакции — использование электромагнитного излучения. Как мы видели в § 16, излучение из различных частей электромагнитного спектра способно активизировать разные виды движения в молекуле — вращательное, колебательное, электронное. Реакции, включающие электронное возбуждение молекул под действием света, называют *фотохимическими*. Они происходят при взаимодействии вещества с видимым или УФ-излучением.

Фотохимические реакции играют исключительную роль в нашей жизни. Одна из важнейших реакций для жизни на Земле — фотосинтез; это сложная последовательность процессов, которая начинается с поглощения видимого или ближнего ИК-излучения и в конечном итоге приводит к синтезу богатых энергией органических веществ. Первой стадией механизма зрения является поглощение видимого света белком родопсином, которое вызывает изомеризацию хромофора ретиналя и последующее формирование нервного импульса. Под действием УФ-излучения происходят цепные реакции галогенирования углеводов, изомеризация органических соединений, реакции разложения озона, пероксида водорода и других более сложных соединений (вплоть до ДНК).

Электромагнитное излучение характеризуется длиной волны λ и интенсивностью I . Энергия одного кванта излучения (фотона) связана с длиной волны соотношением

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (25.1.a)$$

где ν — частота излучения, h — постоянная Планка, c — скорость света. Для расчета энергии одного моля квантов это значение умножают на постоянную Авогадро:

$$E_m = \frac{hcN_A}{\lambda}, \quad (25.1.b)$$

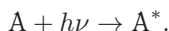
В спектроскопии и в атомной физике в качестве единиц энергии используют обратные сантиметры (см^{-1}). Энергия излучения, выраженная в обратных сантиметрах, связана с длиной волны соотношением

$$E(\text{см}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{см})} = \frac{10^7}{\lambda(\text{нм})}. \quad (25.1.в)$$

Для того чтобы от спектроскопических единиц энергии перейти к принятым в химии Дж/моль, подставим $\lambda = 1$ см в (25.1.б): $1 \text{ см}^{-1} = 12.0$ Дж/моль. Характеристики основных видов электромагнитного излучения приведены в табл. П-14 (см. ч. 2, приложение III). Фотохимические реакции происходят под действием излучения с длиной волны от 1000 до 100 нм, что соответствует поглощению энергии от 10^4 до 10^5 см^{-1} , т. е. от 100 до 1000 кДж/моль.

Количество света характеризуют его интенсивностью I , которую выражают в количестве фотонов в единицах или в молях на единицу объема в единицу времени. При такой нормировке размерность интенсивности совпадает с размерностью скорости реакции. Один моль фотонов иногда называют *эйштейном*.

Свет — очень мощный источник энергии для химических реакций. При поглощении видимого или УФ-света вещество получает значительно большую энергию, чем при термическом возбуждении. Нагревание приводит к возбуждению только колебательных и вращательных уровней энергии, тогда как под действием видимого или УФ-света молекула переходит в возбужденное электронное состояние:



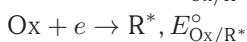
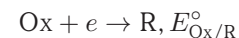
Электронное возбуждение сильно влияет на различные свойства молекул. В возбужденных состояниях могут изменяться геометрия молекул и энергии связи, число неспаренных электронов и магнитные свойства молекул, кислотно-основные и окислительно-восстановительные характеристики. Остановимся на последних.

Рассмотрим валентно-насыщенную молекулу и сравним два состояния: основное и первое возбужденное, полученное при переходе электрона с высшей занятой молекулярной орбитали на низшую вакантную (рис. 25.1). В основном состоянии молекула может принять электрон только на вакантную орбиталь, что требует затраты энергии, а в возбужденном состоянии акцепторной становится более низкая по энергии орбиталь. Это означает, что в основном состоянии молекула — более слабый окислитель, чем в возбужденном. Аналогично, в возбужденном состоянии молекула легче отдает электрон с верхней донорной орбитали, чем с нижней орбитали в основном состоянии. То есть, и восстановителем молекула будет более сильным в возбужденном состоянии.



Рис. 25.1. Сравнение окислительно-восстановительных свойств молекулы в основном и возбужденном электронных состояниях

Переведем эти соображения в количественную форму. Рассмотрим одно-электронные полуреакции восстановления с одним и тем же окислителем и восстановителем, находящимся в основном и возбужденном (обозначено звездочкой) состояниях:



Стандартные энергии Гиббса этих процессов отличаются на энергию возбуждения E_{ex} :

$$F(E_{\text{Ox/R}}^{\circ} - E_{\text{Ox/R}^*}^{\circ}) = E_{\text{ex}} = \frac{hcN_A}{\lambda}, \quad (25.2.a)$$

откуда следует:

$$E_{\text{Ox/R}^*}^{\circ} = E_{\text{Ox/R}}^{\circ} - \frac{hcN_A}{\lambda F}, \quad (25.2.6)$$

Например, для хлорофилла, поглощающего свет при 680 нм, потенциал восстановления из окисленной формы Chl^+ в возбужденное состояние, на 1.72 В ниже, чем в основном состоянии. Хлорофилл в возбужденном состоянии — значительно более сильный восстановитель, чем в основном.

При электронном возбуждении происходит перераспределение электронной плотности, поэтому могут меняться и кислотно-основные свойства. У некоторых веществ, например ароматических гидроксисоединений кислотность при возбуждении увеличивается на много порядков. Такие вещества называют фотокислотами. Например, для 5-циано-2-нафтола в основном состоянии $pK_a = 8.75$, а в первом возбужденном состоянии $pK_a = -0.8$.

Возбужденная молекула испытывает разнообразные самопроизвольные превращения. В зависимости от того, изменяется при этом ее химический состав или нет, различают *первичные фотохимические и фотофизические процессы*.

При фотофизических процессах состав не меняется, а происходят разнообразные переходы между электронными и колебательными состояниями (рис. 25.2). Часть из них сопровождается испусканием излучения, другие имеют

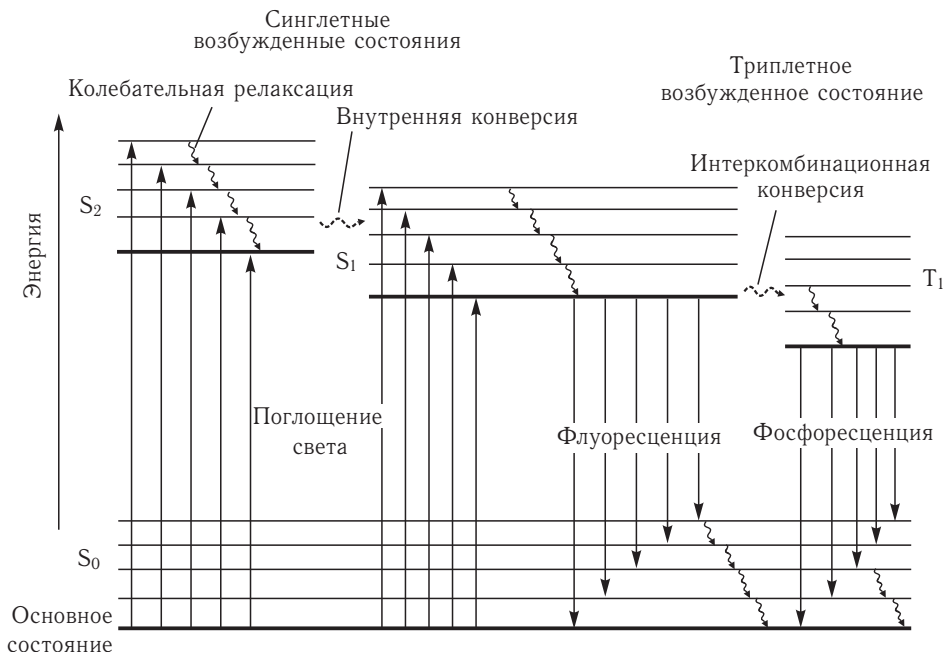


Рис. 25.2. Электронно-колебательные состояния валентно-насыщенной органической молекулы и первичные фотофизические процессы

безызлучательный характер. К фотофизическим относятся следующие процессы.

1) *Колебательная релаксация* — безызлучательный процесс в одном электронном состоянии, который приводит к рассеиванию (диссипации) колебательной энергии по внутренним степеням свободы и переходу из возбужденного в основное колебательное состояние: $S^v \rightarrow S^0$. Колебательная релаксация происходит за время 10^{-11} – 10^{-12} с.

2) *Флуоресценция* — излучательный электронный переход между состояниями одной и той же мультиплетности, например синглет–синглет. При испускании света происходит переход из возбужденного в основное электронное состояние: $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{fl}$. Частота испускаемого света меньше или равна частоте поглощаемого в первичном процессе света: $\nu_{fl} \leq \nu$. Время жизни первого возбужденного синглетного состояния S_1 , из которого происходит флуоресценция, составляет обычно 10^{-8} – 10^{-9} с.

3) *Конверсия* — безызлучательный электронный переход. Если он происходит между состояниями одинаковой мультиплетности, например $S_2^v \rightarrow S_1^{v'}$, конверсию называют *внутренней*.

4) *Интеркомбинационная конверсия* — безызлучательный электронный переход между состояниями разной мультиплетности, например синглет–триплет, $S_1^v \rightarrow T_1^{v'}$ или $T_1^{v'} \rightarrow S_0^{v''}$. Общая электронно-колебательная энергия молекулы при конверсии сохраняется.

5) *Фосфоресценция* — излучательный электронный переход между состояниями разной мультиплетности: $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{ph}$. Испускание света происходит с некоторой задержкой по времени, которая необходима для того, чтобы молекула за счет безызлучательных процессов перешла в триплетное состояние. Триплетные состояния живут гораздо дольше, чем синглетные: время жизни составляет 10^{-6} – 10^2 с. Согласно правилу Каша, флуоресценция (фосфоресценция) происходит с низшего возбужденного уровня, $S_1(T_1)$.

Поглощение света может привести и к различным химическим превращениям электронно-возбужденной молекулы. Основные типы первичных фотохимических процессов перечислены в табл. 25.1.

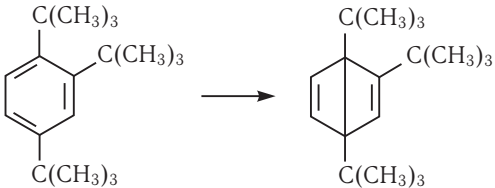
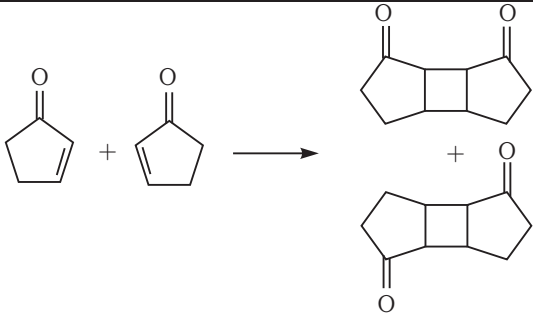
Кинетическое описание фотохимических процессов основано на законе действующих масс и законах фотохимии. **Фотохимическое превращение может происходить только под действием того света, который поглощается веществом**, в этом состоит первый закон фотохимии (Гротгус (1817), Дрепер (1830)). Рассеянный свет или непоглощенный свет, прошедший через образец, не вызывают химической реакции.

Второй закон фотохимии сформулировали Штарк и Эйнштейн (1912): **каждый поглощенный фотон вызывает возбуждение одной молекулы**. Этот закон нарушается в сильных световых полях, где происходят многоквантовые процессы и одна молекула может поглотить несколько квантов излучения.

Возбужденная молекула может вступать в различные по природе первичные процессы, которые конкурируют между собой. Эффективность конкретной фотохимической реакции характеризуют *квантовым выходом*, который равен отношению числа прореагировавших молекул к числу поглощенных фотонов:

$$\varphi = \frac{N(\text{молекул})}{N(h\nu)}. \quad (25.3)$$

Таблица 25.1. Первичные фотохимические реакции

Название	Пример
Диссоциация на радикалы	$\text{RCHO} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{CHO}\cdot$
Диссоциация на молекулы	$\text{RCHO} \rightarrow \text{RH} + \text{CO}$
Внутримолекулярная перегруппировка	
Изомеризация	$\text{цис-RCH=CHR} \rightarrow \text{транс-RCH=CHR}$
Отрыв атома водорода	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO} + \text{RH} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_2\dot{\text{C}}\text{OH} + \text{R}\cdot$
Димеризация	
Ионизация	$\text{A}^* \rightarrow \text{A}^+ + \text{e}^-$
Внешний перенос электрона	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^-$
Внутренний перенос электрона	Реакции типа $\text{DBA} \rightarrow \text{D}^+\text{BA}^-$ (D — донор, В — мостик, А — акцептор электрона)

По значению квантового выхода все фотохимические реакции можно разбить на три группы.

1) $\varphi = 1$, например образование бромциклогексана или пероксида водорода.

2) $\varphi < 1$, например разложение ацетона (см. ч. 2, задача 24-4) или аммиака. Такое значение квантового выхода свидетельствует о том, что в результате первичного процесса образуются устойчивые молекулы и фотохимическая реакция на этом заканчивается.

3) Если же первичная реакция приводит к появлению реакционноспособных частиц, например свободных радикалов, то возможны *вторичные (темновые) химические процессы* — цепные реакции или рекомбинация. В этом случае экспериментальные значения квантового выхода могут значительно превышать единицу. Высокие значения квантового выхода ($\varphi > 1$) свидетельствуют о протекании цепной реакции. Например, для фотохимической реакции водорода с хлором квантовый выход составляет 10^4 – 10^6 . Квантовые выходы некоторых фотохимических реакций в газовой фазе и в растворе приведены в табл. 25.2.

Таблица 25.2. Квантовые выходы некоторых фотохимических реакций

Реакция	Условия	Длина волны, нм (поглощающее вещество)	Квантовый выход
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$	Газовая фаза	300–500 (Cl_2)	10^4 – 10^6
$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$	—	400–436 (Cl_2)	10^3
$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	—	500–578 (Br_2)	0–2
$2\text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$	—	207–254 (HBr)	2
$3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	—	207–254 (O_2)	2
$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	—	172 (O_2)	1
$2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	—	200–220 (NH_3)	0,14–0,2
$(\text{CH}_3)_2\text{CO} \rightarrow \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6$	—	313 (ацетон)	0,2
$2\text{HClO} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{O}_2$	Раствор в H_2O	366–436 (HClO)	2
$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	—	275–366 (H_2O)	20–500
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	—	185–230 (CH_3COOH)	0,5

Квантовый выход в первичном процессе зависит только от длины волны излучения. Из-за вторичных процессов экспериментально наблюдаемый квантовый выход может зависеть и от концентраций реагирующих веществ.

В 1904 г. Вант-Гофф установил, что количество вещества, которое вступило в фотохимическую реакцию, пропорционально поглощенной энергии света. Поглощение монохроматического пучка света однородной средой подчиняется закону Ламберта–Бера:

$$I = I_0 \cdot (1 - e^{-kcl}), \quad (25.4.a)$$

где I_0 — интенсивность падающего света, I — интенсивность поглощенного света, k — коэффициент поглощения, l — толщина поглощающего слоя, c — молярная концентрация вещества. Этот же закон выражают в логарифмическом виде:

$$\lg \frac{I_0}{I_0 - I} = \varepsilon cl. \quad (25.4.b)$$

Молярный коэффициент поглощения (экстинкции) ε пропорционален коэффициенту k : $\varepsilon = k / \ln 10$, он зависит только от длины волны света. Величину в левой части этого уравнения называют *оптической плотностью* и обозначают буквой A (от англ. *absorbance* — поглощение). Знаменатель под знаком логарифма описывает интенсивность света, прошедшего через поглощающий слой. Отношение интенсивности прошедшего света к исходной интенсивности называют *пропусканием*, T .

$$T = \frac{I_0 - I}{I_0}, \quad (25.5.a)$$

$$A = -\lg T. \quad (25.5.b)$$

Из законов Ламберта–Бера и Вант-Гоффа следует выражение для скорости первичной фотохимической реакции:

$$r = -\frac{dc}{dt} = \varphi I_0 (1 - e^{-kcl}). \quad (25.6)$$

В этом выражении интенсивность света рассматривается в единицу времени и в единице объема, поэтому она совпадает по размерности со скоростью реакции.

Если толщина поглощающего слоя мала, $kcl \ll 1$, то фотохимическая реакция имеет первый порядок по реагенту:

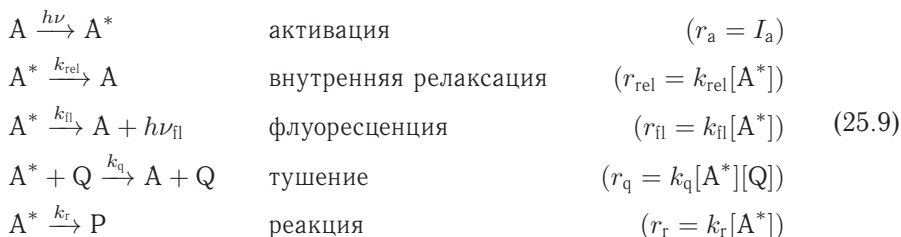
$$r = (\varphi I_0 kl)c. \quad (25.7)$$

Если же толщина поглощающего света велика, $kcl \gg 1$, то весь свет поглощается и скорость реакции определяется только величиной I_0 , т. е. реакция имеет нулевой порядок по реагенту:

$$r = \varphi I_0, \quad (25.8)$$

где φ — квантовый выход реакции.

Используя полученные кинетические закономерности, сравним скорости конкурирующих процессов, в которые может вступать электронно-возбужденная молекула. Рассмотрим кинетическую схему, включающую помимо активации различные каналы релаксации — безызлучательную внутреннюю релаксацию, флуоресценцию, релаксацию при столкновении с другой молекулой (тушение) и, наконец, собственно химическую реакцию. В скобках указаны скорости соответствующих процессов.



$$\text{—} = r_a - r_{\text{rel}} - r_{\text{fl}} - r_q - r_r = 0. \quad (25.10)$$

Из соотношений (25.9) и (25.10) находим концентрацию активных молекул и подставляем ее в выражение для скорости фотохимической реакции:

$$r_r = k_r[A^*] = \frac{k_r I_a}{k_r + k_{\text{rel}} + k_{\text{fl}} + k_q[Q]}. \quad (25.11.a)$$

Поделив скорость на интенсивность поглощенного света, получим квантовый выход первичной химической реакции:

$$\varphi_r = \frac{r_r}{I_a} = \frac{k_r}{k_r + k_{\text{rel}} + k_{\text{fl}} + k_q[Q]}. \quad (25.11.б)$$

Аналогичное выражение получается для квантового выхода флуоресценции:

$$\varphi_{\text{fl}} = \frac{r_{\text{fl}}}{I_a} = \frac{k_{\text{fl}}}{k_r + k_{\text{rel}} + k_{\text{fl}} + k_q[Q]} \quad (25.11.в)$$

и остальных конкурирующих процессов. Уравнения (25.11.а–в) — это разные варианты *уравнения Штерна–Фольмера*.

В отсутствие тушения и химической реакции квантовый выход флуоресценции определяется конкуренцией излучательного и безызлучательного процессов — флуоресценции и электронно-колебательной релаксации:

$$\varphi_{\text{fl}} = \frac{k_{\text{fl}}}{k_{\text{rel}} + k_{\text{fl}}}. \quad (25.12)$$

Оба процесса протекают параллельно и имеют первый порядок по A^* , поэтому среднее время жизни электронно-возбужденных молекул (τ) обратно пропорционально сумме соответствующих констант скорости:

$$\tau = \frac{1}{k_{\text{rel}} + k_{\text{fl}}}. \quad (25.13)$$

Измерив экспериментально время жизни и выход флуоресценции, с помощью выражений (25.12) и (25.13) находят константы скорости k_{fl} и k_{rel} . Поделив уравнение (25.11.б) на уравнение (25.11.в), получим выражение, с помощью которого можно определить константу скорости фотохимической реакции:

$$k_r = k_{\text{fl}} \frac{\varphi_r}{\varphi_{\text{fl}}} \quad (25.14)$$

Наконец, измерив зависимость квантового выхода флуоресценции от концентрации тушителя, по формуле (25.11.в) рассчитывают константу скорости тушения k_q .

В заключение отметим некоторые принципиальные отличия реакций, инициируемых светом, от обычных темновых реакций с термической активацией. Во-первых, в термических реакциях участвуют молекулы с равновесным распределением по энергии, при этом доля молекул, обладающих достаточным запасом энергии для преодоления энергетического барьера реакции, регулируется только температурой. В фотохимических реакциях степень возбуждения зависит, в первую очередь, от характеристик светового излучения — интенсивности, которая определяет число возбужденных молекул, и длины волны, которая задает энергию возбуждения. Таким образом, в фотохимических реакциях иные управляющие параметры, чем в термических.

Во-вторых, фотохимические реакции могут идти по совершенно другим путям, чем термические, за счет того, что свет переводит молекулу в возбужденные электронные состояния, которые недоступны при обычном термическом воздействии (см. ч. 2, задача 24-15). Термические реакции происходят в основном электронном состоянии. Число химических и физических процессов, доступных для электронно-возбужденной молекулы, довольно велико, поэтому фотохимические реакции обычно происходят по нескольким каналам и характеризуются большим числом побочных продуктов, чем термические.

Кинетика фотохимических реакций, как и термических, описывается законом действующих масс. Отличие от обычных реакций с термическим возбуждением состоит в том, что скорость первичных фотохимических процессов не зависит от концентрации исходного вещества, а определяется только интенсив-

ностью поглощенного света — см. формулу (25.8). Квантовый выход первичных фотохимических процессов практически не зависит от температуры.

§ 26. Теория активных столкновений

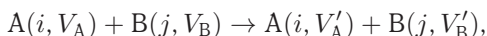
Формальная кинетика, которой были посвящены предыдущие параграфы в данной главе, рассматривает способы решения прямой и обратной задач химической кинетики, исходя из закона действующих масс и принципов независимости химических реакций, лимитирующей стадии и детального равновесия. При этом константы скорости являются, по сути, эмпирическими параметрами, никак не связанными с молекулярной структурой реагентов и продуктов реакции. Такую связь устанавливают теории химической кинетики.

Эти теории рассматривают динамику элементарного акта химической реакции, т. е. дают детальное описание пути реакции и временной эволюции реагентов через переходное состояние в продукты. Основная практическая задача теорий химической кинетики — предложить способ расчета константы скорости элементарной реакции и ее зависимости от температуры, используя различные представления о строении реагентов и пути реакции. Мы рассмотрим две теории, которые сыграли очень важную роль в развитии химической кинетики: теорию активных столкновений и теорию активированного комплекса¹⁾. Подчеркнем, что обе теории применимы только к элементарным реакциям.

Теория активных столкновений (ТАС) основана на молекулярно-кинетической теории и представлении о термической активации молекул при их столкновении друг с другом. Основным источником энергии, необходимой для химической реакции, в ТАС считается кинетическая энергия взаимодействующих молекул. Предполагается также, что столкновения не нарушают равновесного распределения молекул по скоростям и энергиям. Рассмотрим без детальных выводов основные понятия и положения этой теории.

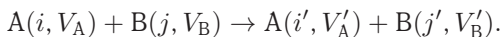
Столкновения частиц в зависимости от их результата подразделяют на три типа.

1. При упругих столкновениях частицы кинетическая энергия переходит от одной частицы к другой, но внутреннее энергетическое состояние каждой из них не изменяется:

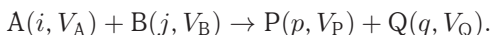


первая буква в скобках обозначает внутренний уровень энергии частицы (в случае молекулы — электронно-колебательно-вращательный), вторая — ее скорость.

2. При неупругих столкновениях происходит изменение энергетических состояний молекул: часть внутренней энергии переходит в кинетическую или наоборот:



3. В реакционных столкновениях изменяется не только внутренняя энергия, но и химический состав сталкивающихся частиц:



¹⁾ В западной литературе принято другое название — теория переходного состояния, transition state theory (аббр. TST)

Основная задача ТАС состоит в расчете числа столкновений последнего типа. Для этого необходимо определить несколько физических величин.

Предположим для простоты, что сталкивающиеся частицы представляют собой твердые шары с радиусами r_A и r_B . Средняя кинетическая энергия E двухчастичной системы выражается через среднюю скорость V их относительного движения:

$$E = \frac{1}{2}\mu V^2, \quad (26.1)$$

где μ — приведенная масса частиц:

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}, \quad (26.2)$$

а средняя скорость находится из распределения Максвелла (§ 14):

$$V = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2}.$$

В этом параграфе мы будем обозначать постоянную Больцмана индексом «В», чтобы не путать ее с константой скорости.

Минимальное расстояние между центрами частиц, летящих навстречу друг другу, называют *прицельным параметром* b (рис. 26.1). Столкновение твердых шаров происходит, если прицельный параметр не превышает сумму их радиусов: $b \leq r_A + r_B$.

Сечением столкновения σ_c для твердых шаров называют площадь круга радиуса $r_A + r_B$:

$$\sigma_c = \pi(r_A + r_B)^2. \quad (26.3)$$

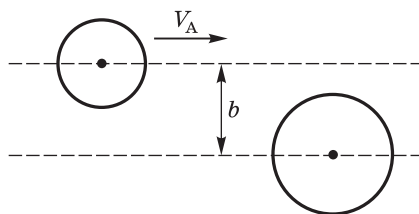


Рис. 26.1. Определение прицельного параметра

Притяжение между частицами увеличивает сечение столкновения: $\sigma_c > \pi(r_A + r_B)^2$, а отталкивание — уменьшает его: $\sigma_c < \pi(r_A + r_B)^2$. Радиусы молекул, используемые для оценки сечения столкновения, рассчитывают из данных по вязкости газов или плотности жидкостей.

Физический смысл сечения столкновения такой: рассмотрим бесконечный цилиндр, ось которого проходит через центр неподвижной частицы В и направлена параллельно вектору скорости частицы А, а площадь сечения равна сечению столкновения (рис. 26.2). Если центр частицы А, приближающейся к В, находится в этом цилиндре, столкновение обязательно произойдет, в противном случае — нет.

Эффективность столкновения, т. е. вероятность того, что при столкновении произойдет реакция, определяется не общей кинетической энергией E (см. выражение (26.1)), а той ее частью E_n , которая соответствует движению по линии, соединяющей центры частиц в

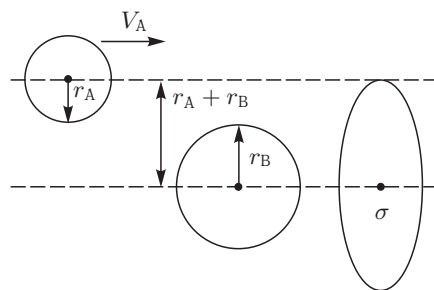


Рис. 26.2. Цилиндр столкновений для твердых шаров

момент столкновения. Рассмотрим процесс столкновения (рис. 26.3). Проекция скорости на линию, соединяющую центры молекул, равна $V_A \cos(\alpha)$, тогда

$$E_n = \frac{\mu V_A^2 \cos^2(\alpha)}{2} = E \cos^2(\alpha). \quad (26.4)$$

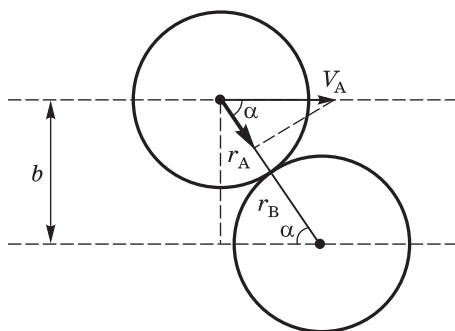


Рис. 26.3. Столкновение частиц с прицельным параметром b

С другой стороны, угол α можно выразить через прицельный параметр b и сумму радиусов $d = r_A + r_B$ (рис. 26.3): $b = d \sin(\alpha)$. Подставляя это выражение в (26.4), получим:

$$E_n = E \left(1 - \frac{b^2}{d^2} \right). \quad (26.5)$$

Если $b = 0$, имеет место центральное столкновение и $E_n = E$; в случае $b = d$ происходит столкновение по касательной и $E_n = 0$; если $b > d$, столкновения не будет вообще.

В ТАС предполагается, что столкновение является активным и приводит к реакции, если выполняются два условия: 1) поступательная энергия относительного движения частиц вдоль линии центров превышает некоторое критическое значение, которое имеет смысл энергии активации реакции E_a : $E_n \geq E_a$; 2) частицы необходимым образом ориентированы в пространстве относительно друг друга.

Первое условие накладывает ограничение на прицельный параметр:

$$E \left(1 - \frac{b^2}{d^2} \right) \geq E_a, \quad (26.6.a)$$

или

$$b^2 \leq d^2 \left(1 - \frac{E_a}{E} \right) \quad (26.6.b)$$

Аналогично тому, как сечение столкновения определяет, произойдет ли вообще столкновение между частицами, сечение химической реакции σ_r показывает, будет ли это столкновение активным. Цилиндр с основанием площадью σ_r , ось которого параллельна вектору скорости относительного движения частиц, называют реакционным цилиндром. Если частица А находится в этом цилиндре, то при ее столкновении с частицей В реакция обязательно произойдет. Для твердых шаров сечение реакции связано с максимально возможным по

уравнению (26.6.б) прицельным параметром: $\sigma_r = b_{\max}^2$. Используя (26.6.б), находим:

$$\sigma_r(E) = \begin{cases} 0, & \text{если } E < E_a \\ \sigma_c \left(1 - \frac{E_a}{E}\right), & \text{если } E \geq E_a \end{cases} \quad (26.7)$$

Сечение равно нулю для энергий ниже критической и увеличивается с ростом энергии, стремясь в пределе к сечению столкновений. Предельное значение соответствует случаю, когда каждое столкновение приводит к реакции.

По определению, константа скорости равна числу элементарных актов в единицу времени при единичных концентрациях частиц. При заданной скорости относительного движения это число равно объему реакционного цилиндра, т. е. $\sigma_r V$. Усредняя эту величину по всем возможным скоростям с помощью функции распределения Максвелла $\rho(V)$, находим общее выражение для константы скорости:

$$k = \int_0^{\infty} V \sigma_r(V) \rho(V) dV. \quad (26.8)$$

Это уравнение считается основным в ТАС. Его важнейший частный случай получается для модели твердых шаров. Подставим в уравнение (26.8) выражения (26.7) для сечения реакции, (26.1) для кинетической энергии и (14.21) для функции распределения и вычислим интеграл:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} V \sigma_r(V) \rho(V) dV &= \frac{1}{\mu} \int_0^{\infty} \sigma_r(E) \rho(E) dE = \frac{1}{\mu} \int_{E_a}^{\infty} \sigma_r(E) \rho(E) dE = \\ &= \frac{1}{\mu} \int_{E_a}^{\infty} \sigma_c \left(1 - \frac{E_a}{E}\right) 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \frac{2E}{\mu} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE = \\ &= \sigma_c \left(\frac{8}{\pi \mu (k_B T)^3}\right)^{1/2} \int_{E_a}^{\infty} (E - E_a) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE = \\ &= \sigma_c \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \int_0^{\infty} x \exp(-x) dx. \end{aligned}$$

Последний интеграл равен 1. Окончательно, с учетом выражения (26.3) для сечения столкновения твердых шаров и определения приведенной массы (26.2), находим:

$$k = \pi(r_A + r_B)^2 \left[\frac{8k_B T}{\pi} \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}\right)\right]^{1/2} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (26.9.a)$$

Заменив постоянную Больцмана на газовую постоянную, массы — на молярные массы и выражая пороговую энергию E_a в расчете на один моль, данное уравнение можно записать в виде

$$k = \pi(r_A + r_B)^2 \left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (26.9.б)$$

Это соотношение называют *уравнением Траутца–Льюиса* в честь двух ученых, которые вывели его независимо друг от друга.

Физический смысл отдельных сомножителей уравнения Траутца–Льюиса таков: первый из них — сечение столкновения для твердых шаров, второй выражает среднюю скорость относительного движения частиц, а экспонента равна равновесной доле молекул, энергия которых превышает энергию активации E_a .

Для наглядной интерпретации выразим константу скорости из уравнений (26.9) через число столкновений. В кинетической теории газов получено выражение для числа двойных столкновений молекул А с молекулами В в единицу времени в единице объема:

$$Z_{AB} = \pi(r_A + r_B)^2 \left\{ \frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right\}^{1/2} n_A n_B, \quad (26.10)$$

где n_A и n_B — число соответствующих молекул в единице объема.

Число столкновений между одинаковыми частицами Z_{AA} можно вывести из формулы (26.10), если положить в ней $r_A = r_B = r$, $M_A = M_B = M$, $n_A = n_B = n$ и добавить множитель 1/2, чтобы не считать каждое столкновение дважды:

$$Z_{AA} = 8r_A^2 \left(\frac{\pi RT}{M_A} \right)^{1/2} n_A^2. \quad (26.11)$$

Вероятность того, что при столкновении энергия поступательного движения частиц превысит энергию активации E_a , составляет $\exp(-E_a/RT)$. Необходимость правильной пространственной ориентации частиц при столкновении учитывают с помощью *стерического множителя* P . Эта величина представляет собой константу, характерную для данной реакции. Для большинства реакций стерический множитель меньше 1. Окончательное выражение для скорости бимолекулярной реакции в рамках теории активных столкновений

$$r = P Z N_A^{-1} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (26.12)$$

где Z — число столкновений, N_A — постоянная Авогадро, E_a — энергия активации. Поскольку число столкновений пропорционально произведению числа частиц в единице объема, то бимолекулярная реакция является реакцией второго порядка:

$$r = k c_A c_B. \quad (26.13)$$

Сравнивая уравнения (26.12) и (26.13) и учитывая, что в единице объема $c_i = n_i/N_A$, находим выражение для константы скорости бимолекулярной реакции:

$$k(T) = P N_A z_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (26.14)$$

где величина z_0 равна

$$z_0 = (r_A + r_B)^2 \left\{ 8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right\}^{1/2} \quad (26.15)$$

для столкновения разных молекул и

$$z_0 = 8r_A^2 \left(\frac{\pi RT}{M_A} \right)^{1/2} \quad (26.16)$$

для столкновения одинаковых молекул. Величина z_0 численно равна числу столкновений при единичных концентрациях сталкивающихся частиц.

Уравнение (26.14) — это уравнение Траутца-Льюиса со стерическим множителем. Последний введен для согласования с экспериментальными данными. Уравнение (26.14) применимо к бимолекулярным реакциям как в растворе, так и в газовой фазе.

Из формул (26.9) и (26.14) следует, что температурная зависимость константы скорости имеет вид

$$k(T) \sim T^{1/2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (26.17)$$

Согласно ТАС, предэкспоненциальный множитель слабо зависит от температуры. Опытная, или аррениусовская, энергия активации E_A , определяемая по уравнению (20.14), связана с критической энергией E_a соотношением

$$E_A = E_a + \frac{RT}{2}. \quad (26.18)$$

При обычных температурах второе слагаемое составляет всего лишь около 1 кДж · моль⁻¹, поэтому энергия E_a практически совпадает с E_A и может быть интерпретирована как энергия активации реакции.

Мономолекулярные реакции

Мономолекулярные реакции в рамках ТАС описывают с помощью *схемы Линдемана*, согласно которой источником активации молекул служат столкновения с любыми частицами:



где M — молекула продукта, инертного газа или другая молекула реагента. Предполагается, что константа скорости k_1 не зависит от энергии сталкивающихся частиц. Для расчета k_1 используют теорию активных столкновений:

$$k_1 = z_0 N_A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (26.20)$$

Активные молекулы A^* дезактивируются при каждом столкновении:



Константу скорости k_2 также полагают не зависящей от энергии и рассчитывают по формуле (26.16) с $E_a = 0$. Между активацией молекулы и ее мономолекулярным распадом



существует временная задержка, необходимая для внутримолекулярного перераспределения энергии. Константа скорости k_3 не зависит от энергии A^* .

Применяя к схеме Линдемана принцип квазистационарных концентраций (см. т. 2, задача 22-4), находим выражение для скорости мономолекулярной реакции:

$$r = k_3[A^*] = \frac{k_1 k_3 [M][A]}{k_2 [M] + k_3}. \quad (26.21)$$

При высоких давлениях, когда $k_2 [M] \gg k_3$, это выражение приобретает вид

$$r_\infty = \left(\frac{k_1 k_3}{k_2}\right) [A] = k_\infty [A] \quad (26.22)$$

и описывает кинетику реакции первого порядка. При низких давлениях: $k_2[M] \ll k_3$, тогда дезактивацией молекул можно пренебречь и все активированные молекулы вступают в реакцию,

$$r = k_1[M][A]. \quad (26.23)$$

Реакция имеет общий второй порядок, а ее скорость определяется скоростью активации молекул при столкновениях.

В общем случае эффективная константа скорости реакции первого порядка

$$k_1 = \frac{k_1 k_3 [M]}{k_2 [M] + k_3} \quad (26.24)$$

зависит от общей концентрации частиц в системе и возрастает при увеличении концентрации от $k_1 = k_1[M]$ при низких концентрациях до k_∞ при высоких (рис. 25.3).

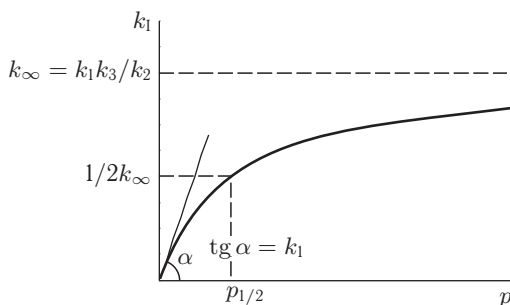


Рис. 26.4. Зависимость константы скорости газовой мономолекулярной реакции от давления

Таким образом, схема Линдемана предсказывает возрастание эффективной константы скорости реакции первого порядка и изменение порядка мономолекулярной реакции со второго на первый при увеличении концентрации частиц. Считается, что переход от второго порядка к первому происходит, когда константа скорости (26.24) составляет половину от максимально возможной (в уравнении (26.22)):

$$k_1 = \frac{1}{2} k_\infty = \frac{1}{2} \frac{k_1 k_3}{k_2}. \quad (26.25)$$

Это имеет место при концентрации

$$[M]_{1/2} = \frac{k_3}{k_2} = \frac{k_\infty}{k_1}. \quad (26.26)$$

Соответствующее этой концентрации давление называют *давлением перехода*.

Эти выводы качественно правильно описывают кинетику мономолекулярных реакций в газовой фазе. В то же время оказалось, что для большинства реакций константы скорости активации k_1 , рассчитанные по формуле (26.20), на несколько порядков ниже экспериментальных значений, а давления перехода — намного больше экспериментальных (см. ч. 2, задача 25-7).

Чтобы добиться лучшего согласия теории с экспериментом, Хиншельвуд предположил, что активация молекул в рамках схемы Линдемана происходит за счет не только поступательной энергии сталкивающихся частиц, но и внут-

ренных степеней свободы, главным образом колебательных. Если в активации, помимо поступательных, участвуют f колебательных степеней свободы, то константа скорости активации имеет вид

$$k_1 = z_0 N_A \frac{\left(\frac{E_a}{RT}\right)^f}{f!} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (26.27)$$

Константа скорости активации k_1 при учете f колебательных степеней свободы увеличивается в $\frac{\left(\frac{E_a}{RT}\right)^f}{f!}$ раз по сравнению с простой теорией столкновений.

Это число называют поправкой Хиншельвуда. Увеличение константы скорости легко понять с позиций статистической термодинамики: одна и та же энергия распределяется по нескольким степеням свободы большим числом способов, чем по одной. Число внутренних степеней свободы f в этой теории является эмпирическим параметром и определяется по экспериментальным данным. Модификация Хиншельвуда стала первой попыткой учесть внутреннюю структуру реагирующих частиц в ТАС.

Другая важная идея состоит в том, что для протекания мономолекулярной реакции недостаточно простой активации молекулы, необходимо еще, чтобы полученная энергия была сконцентрирована в нужных участках молекулы, т. е. на одном или нескольких ключевых колебаниях. Для описания этого процесса вводят новое понятие — «активированный комплекс» A^\ddagger , а в схему Линдемана добавляют еще одну стадию, учитывающую внутримолекулярное перераспределение энергии от A^* до A^\ddagger :



Активированный комплекс превращается в продукты очень быстро, соответствующая константа k^\ddagger не зависит от полной энергии молекулы и по порядку величины равна частоте колебания. Лимитирующей в схеме (26.28) является более медленная первая стадия, поэтому, применяя принцип квазистационарных концентраций, можно записать:

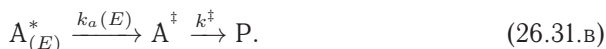
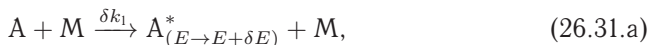
$$k_a(E) = k^\ddagger \frac{[A^\ddagger]}{[A^*]}. \quad (26.29)$$

В теории РРК (Райса–Рамспергера–Касселя) предполагается, что колебания в молекуле описываются гармоническими осцилляторами, а энергия может свободно перетекать из одной колебательной моды в другую. В этом приближении отношение концентраций в (26.29) равно отношению двух термодинамических вероятностей: числа способов реализации состояния, в котором на одном колебании локализована достаточная для реакции энергия E_0 , к общему числу способов распределения полной энергии по всем колебаниям. Статистический подсчет дает следующий результат: если общее число колебаний равно f , то

$$k_a(E) = k^\ddagger \left(1 - \frac{E_0}{E}\right)^{f-1}. \quad (26.30)$$

Эта величина растет с увеличением энергии и уменьшается с ростом f , что вполне понятно: чем сложнее молекула, тем меньше вероятность локализации заданной энергии в одной из ее частей.

Теория РРК и последующие, более сложные теории мономолекулярных реакций основаны на учете зависимости констант скорости активации и распада от энергии, при этом рассматривается активация в малый интервал энергий от E до $E + \delta E$:



Применение квазистационарного приближения к этой схеме дает выражение, аналогичное (26.24), для вклада активных молекул с энергией от E до $E + \delta E$ в константу скорости:

$$\delta k_{1(E \rightarrow E + \delta E)} = \frac{k_a(E) \frac{\delta k_{1(E \rightarrow E + \delta E)}}{k_2}}{1 + \frac{k_a(E)}{k_2[M]}}. \quad (26.32)$$

Полная константа скорости мономолекулярной реакции получается интегрированием (26.32) по всем возможным энергиям, превышающим энергию активации:

$$k_1 = \int_{E_a}^{\infty} \frac{k_a(E) \frac{dk_{1(E \rightarrow E + \delta E)}}{k_2}}{1 + \frac{k_a(E)}{k_2[M]}}. \quad (26.33)$$

В теории РРКМ (Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса) константу скорости k_1 рассчитывают с помощью квантовых методов, а константу k_a — по теории активированного комплекса.

§ 27. Теория активированного комплекса

Современные теории химической кинетики основаны на анализе движения ядер по *поверхности потенциальной энергии* (ППЭ) системы реагирующих частиц. Для описания химической реакции решают классические или квантовые уравнения движения, а константы скорости находят из полученных решений — классических траекторий, волновых функций, функций распределения и т. д.

Поверхность потенциальной энергии характеризует потенциальную энергию ядер в конкретном электронном состоянии молекулярной системы; ППЭ зависит от внутренних ядерных координат, например длин связей, валентных и двугранных углов. В молекулярной системе, содержащей N атомов, три координаты описывают поступательное движение системы как целого, а две или три координаты — вращение системы, поэтому потенциальная энергия ядер зависит от $n = 3N - 6$ (для нелинейной системы) или $n = 3N - 5$ (для линейной молекулы) координат и может быть представлена гиперповерхностью размерности $n + 1$. Простейшая ППЭ — это потенциальная кривая двухатомной молекулы (рис. 27.1), которая зависит только от межъядерного расстояния в молекуле.

Устойчивым состояниям реагентов и продуктов на этой гиперповерхности отвечают локальные минимумы, а переходным состояниям от реагентов к продуктам — области вблизи седловых точек (рис. 27.2).

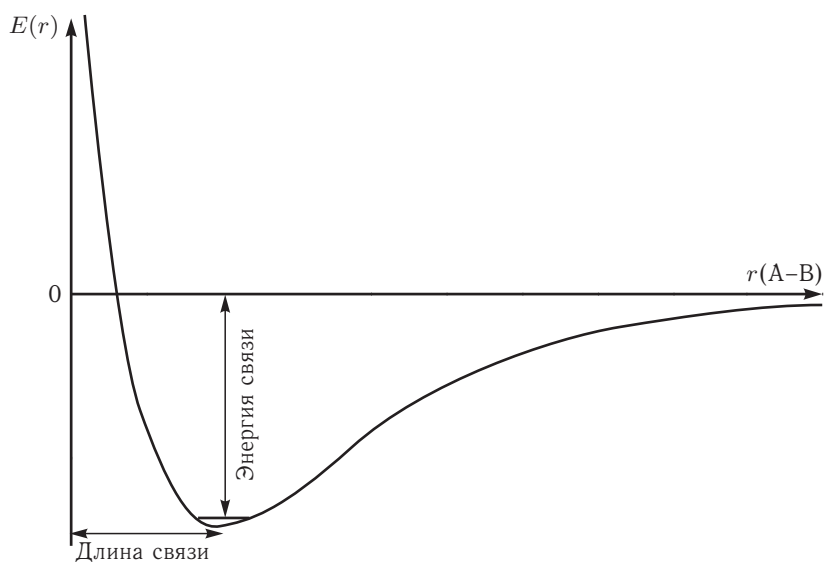


Рис. 27.1. Потенциальная кривая связанного состояния двухатомной молекулы

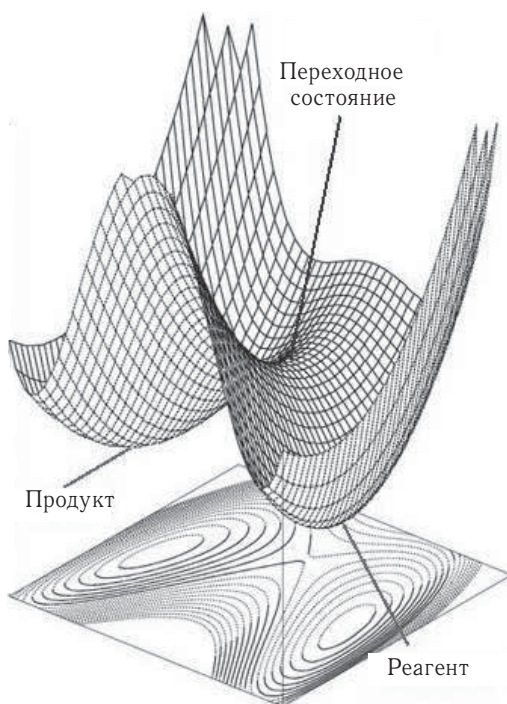


Рис. 27.2. Трехмерная поверхность потенциальной энергии

Для наглядного представления поверхности потенциальной энергии используют сечения вдоль координат, существенных для протекающей реакции. Например, при диссоциации линейной трехатомной молекулы $YXY \rightarrow YX + Y$ потенциальную энергию можно представить как функцию двух межъядерных расстояний, для изображения которой используют линии уровня (рис. 27.3).

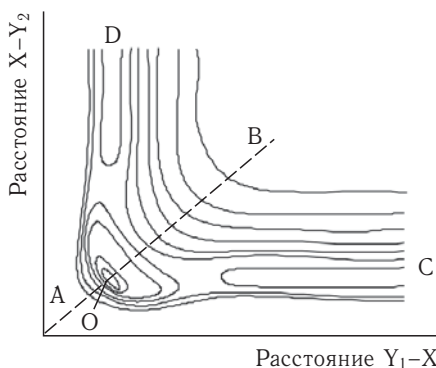


Рис. 27.3. Линии уровня ППЭ для симметричной трехатомной молекулы YXY . Симметричное колебание происходит вдоль линии AB , а асимметричное, приводящее к распаду — вдоль линий OC или OD

Движение ядер от реагентов к продуктам может происходить вдоль ППЭ по различным траекториям, которые характеризуются разной вероятностью. Одномерную кривую, проходящую по направлению скорейшего спуска от седловой точки к локальным минимумам реагента и продукта, называют *путем минимальной энергии* или *координатой реакции*. Сечение поверхности вдоль этой кривой дает профиль потенциальной энергии для реакции (рис. 27.4), на котором имеется максимум. Все конфигурации ядер, соответствующие некоторой (малой) области вблизи этого максимума, называют *активированным комплексом* или *переходным состоянием* для данной реакции, его обозначают значком « \ddagger ». Активированный комплекс можно рассматривать как обычную молекулу с той разницей, что одна колебательная степень свободы заменена на поступательное движение вдоль координаты реакции. Разность между нулевыми энергиями колебаний активированного комплекса и реагентов называют *истинной энергией активации* реакции E_0 .

В теории активированного комплекса (ТАК)¹⁾ элементарную реакцию рассматривают как одномерное поступательное движение по координате реакции. Для расчета константы скорости используют следующие допущения.

1) Элементарная реакция происходит адиабатически, т. е. без перехода на другую поверхность потенциальной энергии.

2) Молекулярная система, движущаяся по ППЭ в направлении продуктов и достигшая седловой точки, неизбежно превращается в продукты реакции.

¹⁾ В зарубежной научной и учебной литературе эту теорию принято именовать *теорией переходного состояния* (transition state theory).

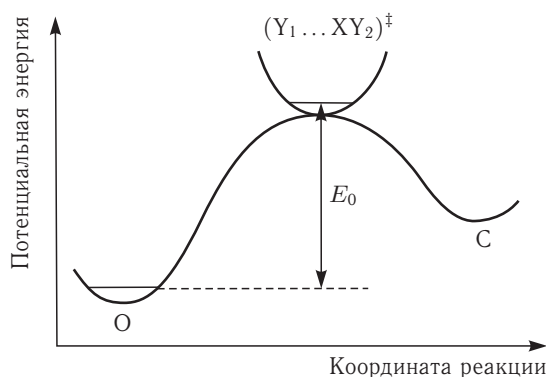


Рис. 27.4. Профиль потенциальной энергии для реакции $YXY \rightarrow Y + XY$. Координата реакции — расстояние вдоль линии ОС на рис. 27.3. E_0 — истинная энергия активации

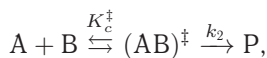
3) Элементарную реакцию представляют как мономолекулярный распад активированного комплекса по схеме:



4) Вдоль всего пути реакции сохраняется равновесное распределение молекул по внутренним степеням свободы.

Предполагается, что химическая реакция протекает без нарушения равновесного распределения молекул реагентов по энергиям, а между реагентами и активированным комплексом существует квазиравновесие, поэтому концентрацию активированных комплексов можно выразить *через термодинамическую константу равновесия*.

Получим на основе этих допущений выражение для константы скорости. Рассмотрим элементарную реакцию $A + B \rightarrow P$. Представим образование и распад активированного комплекса в виде кинетической схемы:



в которой константа равновесия K_c^\ddagger характеризует обратимый процесс образования активированного комплекса, а константа скорости k_2 — его мономолекулярный распад с образованием продуктов реакции. Применение квазиравновесного приближения к этой схеме позволяет найти скорость образования продукта:

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2[(AB)^\ddagger] = k_2 K_c^\ddagger [A][B]$$

и определить тем самым константу скорости элементарной реакции:

$$k(T) = k_2 K_c^\ddagger. \quad (27.1)$$

Задача состоит в том, чтобы выразить сомножители в правой части полученного уравнения через молекулярные параметры реагентов и активированного комплекса. Применим для этого статистическую теорию (напомним, что в процессе реакции равновесное распределение по энергии не нарушается) и выразим константу равновесия через суммы по состояниям (см. уравнение (16.27)). Учтем, что в активированном комплексе одно колебание заменяется поступательным движением по координате реакции, поэтому вместо соответствующей колеба-

тельной суммы по состояниям запишем одномерную поступательную сумму, $q_{\text{пост}}^{\ddagger}$.

$$K_c^{\ddagger} = \frac{q_{\text{пост}}^{\ddagger} \left(\frac{Q^{\ddagger}}{N_A V} \right)}{\left(\frac{Q_A}{N_A V} \right) \left(\frac{Q_B}{N_A V} \right)} \exp \left(-\frac{E_0^{\ddagger}}{RT} \right), \quad (27.2)$$

где Q^{\ddagger} — полная молекулярная сумма по состояниям активированного комплекса за исключением одного колебания, Q_A и Q_B — суммы по состояниям реагентов, E_0^{\ddagger} — энергия активации при абсолютном нуле, которая представляет собой разницу между нулевыми энергиями активированного комплекса и реагентов (см. рис. 27.4). Обозначим массу активированного комплекса m^{\ddagger} , а размер области, которую он занимает вдоль координаты реакции, δ , тогда одномерная поступательная сумма по состояниям равна

$$q_{\text{пост}}^{\ddagger} = \left(\frac{2\pi m^{\ddagger} k_B T}{h^2} \right)^{1/2} \delta, \quad (27.3)$$

где k_B — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка. Константа скорости мономолекулярного распада равна обратному времени жизни активированного комплекса τ^{\ddagger} , которое мы оценим как расстояние δ , деленное на среднюю скорость одномерного движения по пути реакции:

$$k_2 = \frac{1}{\tau^{\ddagger}} = \frac{\langle V \rangle}{\delta} = \frac{\left(\frac{k_B T}{2\pi m^{\ddagger}} \right)^{1/2}}{\delta}. \quad (27.4)$$

При подстановке уравнений (27.2)–(27.4) в соотношение (27.1) параметры m^{\ddagger} и δ сокращаются, и мы получаем основное уравнение теории активированного комплекса — *уравнение Эйринга*¹⁾:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{\left(\frac{Q^{\ddagger}}{N_A V} \right)}{\prod_i \left(\frac{Q_{i,\text{pear}}}{N_A V} \right)} \exp \left(-\frac{E_0^{\ddagger}}{RT} \right), \quad (27.5)$$

где $Q_{i,\text{pear}}$ — молекулярные суммы по состояниям реагентов.

Для того, чтобы расширить круг процессов, описываемых уравнением Эйринга, в его правую часть иногда добавляют поправочный множитель κ («каппа»), который позволяет учесть:

а) неадиабатические процессы, которые происходят в области взаимодействия нескольких электронных состояний (когда нарушается предположение 1);

б) туннельные процессы, которые могут играть заметную роль только для самых легких частиц и только при низких температурах;

в) так называемые возвратные траектории, которые нарушают предположение 2. Если не оговорено особо, далее мы будем полагать $\kappa = 1$.

¹⁾ При записи этого уравнения обычно сомножители $N_A V$ не записывают, однако именно они обеспечивают правильную размерность константы скорости

Полные суммы по состояниям обычно разлагают на сомножители, соответствующие отдельным видам движения молекул: поступательному, электронному, вращательному и колебательному:

$$Q = Q_{\text{пост}} \cdot Q_{\text{эл}} \cdot Q_{\text{вр}} \cdot Q_{\text{кол}}. \quad (27.6)$$

Поступательную сумму по состояниям для частицы массой m рассчитывают по формуле (16.3). Электронная сумма по состояниям при обычных температурах, как правило, постоянна и равна вырожденности основного электронного состояния: $Q_{\text{эл}} = g_0$. Вращательную сумму по состояниям для двухатомной молекулы (см. формулу (16.8)) можно выразить через приведенную массу молекулы μ и межъядерное расстояние r :

$$Q_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2 \mu r^2 k_B T}{\sigma h^2}, \quad (27.7)$$

где $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, число симметрии $\sigma = 1$ для несимметричных молекул XY и $\sigma = 2$ для симметричных молекул X₂. Для линейных многоатомных молекул вращательная сумма по состояниям пропорциональна T , а для нелинейных молекул — $T^{3/2}$. При обычных температурах вращательные суммы по состояниям имеют порядок 10^1 – 10^2 .

Колебательная сумма по состояниям молекулы записывается как произведение сомножителей, каждый из которых соответствует определенному колебанию:

$$Q_{\text{кол}} = \prod_{i=1}^n \left[1 - \exp\left(-\frac{T_{\text{кол},i}}{T}\right) \right]^{-1}, \quad (27.8)$$

где n — число колебаний (для линейной молекулы, состоящей из N атомов, $n = 3N - 5$, для нелинейной молекулы $n = 3N - 6$), $T_{\text{кол},i}$ — эффективная колебательная температура (см. формулу (16.10)) для i -го колебания. При обычных температурах колебательные суммы по состояниям очень близки к 1 и заметно отличаются от нее только при условии $T > T_{\text{кол}}$. При высоких температурах колебательная сумма для каждого колебания прямо пропорциональна температуре.

Отличие активированного комплекса от обычных молекул состоит в том, что он имеет на одну колебательную степень свободы меньше, а именно: то колебание, которое приводит к распаду комплекса, не учитывается в колебательной сумме по состояниям.

Принципиальная проблема статистического варианта ТАК состоит в том, что во многих случаях точное строение активированного комплекса неизвестно, и поэтому статистические суммы комплекса можно оценивать лишь с известной долей погрешности.

Рассмотрим применение ТАК к бимолекулярным реакциям. Простейшая бимолекулярная реакция — столкновение атомов:



Активированный комплекс в этой реакции — это двухатомная молекула, обладающая только вращательными и поступательными степенями свободы

(единственное колебание в активированном комплексе исключено). Согласно уравнению Эйринга,

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} N_A V \frac{Q_{\text{пост}}(AB^\ddagger)}{Q_{\text{пост}}(A)Q_{\text{пост}}(B)} Q_{\text{вр}}(AB^\ddagger) \frac{Q_{\text{эл}}(AB^\ddagger)}{Q_{\text{эл}}(A)Q_{\text{эл}}(B)} \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right). \quad (27.9)$$

Подставляя сюда поступательные суммы по состояниям (16.3) и вращательную сумму (27.7), находим:

$$k(T) = r_{AB^\ddagger}^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}}\right)^{1/2} N_A \frac{Q_{\text{эл}}(AB^\ddagger)}{Q_{\text{эл}}(A)Q_{\text{эл}}(B)} \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right). \quad (27.10)$$

Сравнивая уравнение (27.10) с уравнением Траутца–Льюиса (26.9) и (26.14), видим, что ТАК и ТАС дают очень близкие выражения для константы скорости реакции столкновения двух атомов, если считать, что электронный фактор равен 1, а межъядерное расстояние в активированном комплексе равно сумме радиусов атомов: $r_{AB} = r_A + r_B$. Эта аналогия позволяет дать статистическую интерпретацию стерическому фактору в ТАС.

Рассмотрим столкновение двух нелинейных молекул А и В, состоящих из n и m атомов. Для этой бимолекулярной реакции константа скорости имеет вид

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} N_A V \frac{Q_{\text{пост}}(AB^\ddagger)}{Q_{\text{пост}}(A)Q_{\text{пост}}(B)} \frac{Q_{\text{вр}}(AB^\ddagger)}{Q_{\text{вр}}(A)Q_{\text{вр}}(B)} \frac{Q_{\text{кол}}(AB^\ddagger)}{Q_{\text{кол}}(A)Q_{\text{кол}}(B)} \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right). \quad (27.11)$$

Введем понятие суммы по состояниям в расчете на одну степень свободы q и предположим, что эти суммы одного и того же типа для всех молекул одинаковы по порядку величины:

$$Q_{\text{пост}} = q_{\text{пост}}^3, \quad (27.12.a)$$

$$Q_{\text{вр}} = \begin{cases} q_{\text{вр}}^3 & \text{для нелинейных молекул} \\ q_{\text{вр}}^2 & \text{для линейных молекул,} \end{cases} \quad (27.12.b)$$

$$Q_{\text{кол}} = \begin{cases} q_{\text{кол}}^{3N-6} & \text{для нелинейных молекул} \\ q_{\text{кол}}^{3N-5} & \text{для линейных молекул.} \end{cases} \quad (27.12.b)$$

Перепишем уравнение (27.9) и (27.11) с учетом соотношений (27.12). Для столкновения атомов:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} N_A V \frac{q_{\text{пост}}^3}{q_{\text{пост}}^3 q_{\text{пост}}^3} q_{\text{вр}}^2 \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right). \quad (27.13.a)$$

Константа скорости бимолекулярной реакции между нелинейными молекулами:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} N_A V \frac{q_{\text{пост}}^3}{q_{\text{пост}}^3 q_{\text{пост}}^3} \frac{q_{\text{вр}}^3}{q_{\text{вр}}^3 q_{\text{вр}}^3} \frac{q_{\text{кол}}^{3(n+m-7)}}{q_{\text{кол}}^{3n-6} q_{\text{кол}}^{3m-6}} \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right). \quad (27.13.b)$$

Сравнивая уравнения (27.13.a) и (27.13.b), находим выражение для оценки стерического фактора:

$$P = \left(\frac{q_{\text{кол}}}{q_{\text{вр}}}\right)^5. \quad (27.14)$$

Применение ТАК к мономолекулярным и тримолекулярным реакциям рассмотрено в примерах 25-3 и 25-2 (см. ч. 2).

Одно из достижений ТАК состояло в том, что она объяснила наблюдающуюся во многих случаях температурную зависимость предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса. Здесь учитываются два эффекта: 1) различное число сумм по состояниям в зависимости от строения реагентов и активированного комплекса; 2) температурная зависимость колебательных сумм по состояниям, которые могут быть «заморожены» или возбуждены в зависимости от соотношения температуры и соответствующей эффективной колебательной температуры.

В качестве примера обратимся снова к уравнениям (27.11) и (27.13.6), описывающим бимолекулярную реакцию между двумя нелинейными молекулами. При любых температурах выше 100 К поступательные и вращательные суммы по состояниям на одну степень свободы имеют температурную зависимость $q_{\text{пост}} \sim T^{1/2}$ и $q_{\text{вр}} \sim T^{1/2}$. Для любого колебания $q_{\text{кол}} = 1$, если $T < T_{\text{кол}} = 1.44\omega$ (см⁻¹), и $q_{\text{кол}} \sim T$, если $T \gg T_{\text{кол}}$. Рассмотрим сначала реакцию при обычных температурах, когда все колебательные степени свободы заморожены. В этом случае температурная зависимость константы скорости имеет вид:

$$k(T) \sim T \cdot \frac{T^{3/2}}{T^{3/2}T^{3/2}} \cdot \frac{T^{3/2}}{T^{3/2}T^{3/2}} \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right) = T^{-2} \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right). \quad (27.15.a)$$

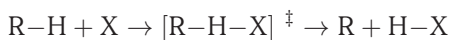
При более высоких температурах начнется возбуждение колебательных степеней свободы, которое в предельном (очень гипотетическом) случае очень высоких температур, когда все колебания полностью возбуждены, даст температурную зависимость:

$$k(T) = T \cdot \frac{T^{3/2}}{T^{3/2}T^{3/2}} \cdot \frac{T^{3/2}}{T^{3/2}T^{3/2}} \cdot \frac{T^{3(n+m-7)}}{T^{3m-6}T^{3n-6}} \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right) = T^3 \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right). \quad (27.15.6)$$

Опытная энергия активации таких реакций может меняться в достаточно широких пределах: от $E_0^\ddagger - 2RT$ при низких температурах до $E_0^\ddagger + 3RT$ при очень высоких температурах. Такая значительная температурная зависимость энергии активации наблюдалась в экспериментах в газовой фазе.

Значительных успехов статистическая версия ТАК добилась в объяснении кинетического изотопного эффекта (КИЭ). Так называют изменение константы скорости реакции при изотопном замещении в одном из реагентов. Наиболее ярко КИЭ проявляется при замещении водорода на дейтерий. Величину эффекта оценивают по отношению констант скорости $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ реакций с участием обычного и дейтерозамещенного реагентов. Если изотопное замещение происходит при связи Э—Н, участвующей в элементарном акте, КИЭ называют первичным, а если при соседней связи, то вторичным. Первичный КИЭ может достигать значения 7, тогда как вторичный не превышает 1.4. Примером первичного КИЭ служит радикальное бромирование толуола N-бромсукцинимидом, при котором $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 4.95$.

Рассмотрим элементарную реакцию разрыва связи C—H\D под действием радикала X:



Для дальнейшего очень существенно предположение о том, что изотопное замещение не меняет структуру активированного комплекса. Запишем константы скорости обеих реакций с помощью ТАК и найдем их отношение:

$$k_{\text{H}} = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \cdot N_{\text{A}}V \cdot \frac{Q_{\text{RHX}}^\ddagger}{Q_{\text{RH}}Q_{\text{X}}} \exp\left(-\frac{E_{0,\text{H}}^\ddagger}{RT}\right). \quad (27.16.\text{a})$$

$$k_{\text{D}} = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \cdot N_{\text{A}}V \cdot \frac{Q_{\text{RDX}}^\ddagger}{Q_{\text{RD}}Q_{\text{X}}} \exp\left(-\frac{E_{0,\text{D}}^\ddagger}{RT}\right). \quad (27.16.\text{б})$$

$$\frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} = \frac{Q_{\text{RHX}}^\ddagger}{Q_{\text{RDX}}^\ddagger} \frac{Q_{\text{RD}}}{Q_{\text{RH}}} \exp\left(\frac{E_{0,\text{D}}^\ddagger - E_{0,\text{H}}^\ddagger}{RT}\right). \quad (27.16.\text{в})$$

Если радикал R имеет достаточно большую массу, то замена H на D практически не повлияет на поступательные суммы по состояниям реагента и активированного комплекса, очень мало изменит моменты инерции и, как следствие, вращательные суммы по состояниям. Остаются колебания. Здесь изменения заметные, но они затрагивают только колебание R—H/D с участием замещаемого атома водорода. Принципиально важно то, что это колебание есть в реагенте RH/RD, но отсутствует в активированных комплексах, так как именно оно приводит к реакции и в теории ТАК заменяется поступательным движением по координате реакции. Таким образом, первый из сомножителей в (27.16.в) практически не влияет на первичный КИЭ и его можно с хорошей точностью принять равным 1. Рассмотрим два других сомножителя.

При изотопном замещении изменяется частота колебаний. В гармоническом приближении она определяется константой жесткости связи k и приведенной массой μ :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (27.17)$$

Константа жесткости определяется кривизной ППЭ, которая вообще не зависит от массы и, следовательно, не меняется при замене H на D. Частота колебаний уменьшается благодаря увеличению приведенной массы:

$$\frac{\nu_{\text{R—H}}}{\nu_{\text{R—D}}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{R—D}}}{\mu_{\text{R—H}}}} = \sqrt{\frac{m_{\text{R}}m_{\text{D}}m_{\text{RH}}}{m_{\text{RD}}m_{\text{RH}}}} \approx \sqrt{\frac{m_{\text{D}}}{m_{\text{H}}}} = \sqrt{2}. \quad (27.18)$$

Изменение частоты влияет на энергию нулевых колебаний молекул и на колебательные суммы по состояниям. Колебания R—H и R—D — высокочастотные, при обычных температурах они практически заморожены, поэтому отношение сумм по состояниям $Q_{\text{RD}}/Q_{\text{RH}} \approx 1$. А вот энергия нулевых колебаний определяет истинную энергию активации (рис. 27.4) и вносит основной вклад в последний сомножитель в (27.16.в)

Колебание $R\cdots H/D\cdots X$ в активированном комплексе отсутствует, поэтому изотопное замещение не приводит к изменению энергии активированного комплекса, $E_0(R\cdots D\cdots X)^\ddagger \approx E_0(R\cdots H\cdots X)^\ddagger$, но оно уменьшает энергию реагента RH/D :

$$E_0(RH) - E_0(RD) = \frac{h}{2} (\nu_{R-H} - \nu_{R-D}) \approx \frac{h\nu_{R-H}}{2} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \approx 0.15h\nu_{R-H}. \quad (27.19)$$

На такую же величину при замене H на D возрастает истинная энергия активации:

$$\begin{aligned} E_{0,D}^\ddagger - E_{0,H}^\ddagger &= \\ &= \left(E_0(R\cdots D\cdots X)^\ddagger - E_0(RD)\right) - \left(E_0(R\cdots H\cdots X)^\ddagger - E_0(RH)\right) \approx \\ &\approx E_0(RH) - E_0(RD) \end{aligned} \quad (27.20)$$

Разность истинных энергий активации — главная причина первичного КИЭ. Частота валентных колебаний $C-H$ — около 3000 см^{-1} , тогда разность энергий в (27.19) составит 450 см^{-1} , или 5.4 кДж/моль . При комнатной температуре экспонента в (27.16.в) будет равна $\exp(5400/(8.314 \cdot 298)) \approx 9$, что качественно согласуется с экспериментальными данными по первичному КИЭ.

Иная ситуация — со вторичным КИЭ. В этом случае колебание $R-H/D$ сохраняется и в активированном комплексе, поэтому энергия активации остается неизменной, а величина k_H/k_D определяется отношением колебательных сумм по состояниям, т. е. первыми двумя факторами в (27.16.в).

В тех случаях, когда точное строение активированного комплекса установить трудно или невозможно, например, в растворах или в реакциях с участием белков, применяют другой вариант ТАК, использующий термодинамические функции образования активированного комплекса. Уравнение Эйринга (27.5) можно записать через константу равновесия образования активированного комплекса:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger, \quad (27.21)$$

где в активированном комплексе на одну колебательную степень свободы меньше, чем в обычной молекуле. Константу равновесия в (27.21) выражают с помощью обычных термодинамических соотношений через стандартные термодинамические функции образования активированного комплекса — энтропию, энтальпию и энергию Гиббса.

Напомним, что значения констант равновесия и стандартных термодинамических функций зависят от выбора уровня отсчета свойств растворов и стандартных состояний составляющих реагирующей системы. Рассмотрим этот вопрос на примере реакций, происходящих между идеальными газами.

Пусть Δn^\ddagger — изменение числа молекул в газовой фазе при образовании активированного комплекса. $\Delta n^\ddagger = 0, -1$ и -2 для моно-, би- и тримолекулярных реакций, соответственно. Сравним два состояния: $p^\circ = 1 \text{ бар}$ и $c = 1 \text{ моль/л}$ (напоминаем, что в термодинамике стандартизируются только давления, поэтому в случае $p = 1 \text{ бар}$ можно использовать символ « $^\circ$ »). Это — разные состояния, с разными парциальными давлениями и разными системами отсчета свойств (для i -го составляющего обозначим их как $\mu_p^{\circ\ddagger}$ и $\mu_c^{\star\ddagger}$). Найдем стандартные энергии

Гиббса активации:

$$\Delta G_p^{\circ\ddagger} = \mu_p^{\circ\ddagger} - \sum_{i=\text{reag}} \mu_{p,i}^{\circ}, \quad (27.22.a)$$

$$\Delta G_c^{\ast\ddagger} = \mu_c^{\ast\ddagger} - \sum_{i=\text{reag}} \mu_{c,i}^{\ast}, \quad (27.22.b)$$

где μ — химический потенциал газа. Используем выражение (6.17), описывающее зависимость химического потенциала идеального газа от давления, чтобы сравнить два состояния в разных системах отсчета (относительно единичного давления и концентрации). Для любого газа состоянию с $c^* = 1$ моль/л соответствует парциальное давление $p = c^*RT$, поэтому

$$\mu_c^{\ast} = \mu_p^{\circ} + RT \ln \frac{c^*RT}{p^{\circ}}. \quad (27.23)$$

Подставляя (27.23) в (27.22), находим:

$$\Delta G_c^{\ast\ddagger} = \Delta G_p^{\circ\ddagger} + \Delta n^{\ddagger} RT \ln \frac{c^*RT}{p^{\circ}}. \quad (27.24)$$

Отличие в энергиях Гиббса активации при разных системах сравнения будет наблюдаться, если образование активированного комплекса сопровождается уменьшением числа молекул в газовой фазе, т. е. для би- и тримолекулярных реакций.

Энтальпия идеального газа не зависит от давления, поэтому энтальпии активации в двух системах сравнения совпадают $\Delta H_c^{\ast\ddagger} = \Delta H_p^{\circ\ddagger}$. Сравним энтропии активации:

$$\begin{aligned} \Delta S_c^{\ast\ddagger} &= \frac{\Delta H_c^{\ast\ddagger} - \Delta G_c^{\ast\ddagger}}{T} = \frac{\Delta H_p^{\circ\ddagger} - \Delta G_p^{\circ\ddagger} - \Delta n^{\ddagger} RT \ln \frac{c^*RT}{p^{\circ}}}{T} = \\ &= \Delta S_p^{\circ\ddagger} - \Delta n^{\ddagger} R \ln \frac{c^*RT}{p^{\circ}}. \end{aligned} \quad (27.25)$$

Для бимолекулярных реакций ($\Delta n^{\ddagger} = -1$) при температуре $T = 298$ К последнее слагаемое в (27.25) равно $3.2R$, или 26.7 Дж/(моль·К). Это значительное отличие, поэтому при расчете термодинамических функций активации би- и тримолекулярных реакций надо точно указывать, о какой системе сравнения идет речь. Это не касается мономолекулярных реакций, где термодинамические функции активации не зависят от выбора уровня отсчета.

Выражение (27.24) позволяет также связать между собой константы равновесия (обе безразмерные!), выраженные через концентрации и через давления:

$$K_c^{\ddagger} = K_p^{\ddagger} \left(\frac{c^*RT}{p^{\circ}} \right)^{-\Delta n^{\ddagger}}. \quad (27.26)$$

Так, для мономолекулярной реакции, в которой образование активированного комплекса происходит без изменения числа частиц ($\Delta n^{\ddagger} = 0$), $K_c^{\ddagger} = K_p^{\ddagger}$ и константа скорости в термодинамической версии ТАК принимает вид:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp \left(-\frac{\Delta G^{\circ\ddagger}}{RT} \right) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp \left(\frac{\Delta S^{\circ\ddagger}}{R} \right) \cdot \exp \left(-\frac{\Delta H^{\circ\ddagger}}{RT} \right). \quad (27.27)$$

Энтальпию активации можно связать с опытной энергией активации, если воспользоваться определением последней (20.14) и уравнением Гиббса–Гельмгольца:

$$E_{\text{оп}} = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \frac{d \ln T}{dT} + RT^2 \frac{d \left(-\frac{\Delta G^{\circ \ddagger}}{RT} \right)}{dT} = \Delta H^{\circ \ddagger} + RT. \quad (27.28)$$

Подставив это соотношение в (27.27), придадим последнему форму уравнения Аррениуса, из которой видно, что предэкспоненциальный множитель определяется стандартной энтропией активации:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp \left(\frac{\Delta S^{\circ \ddagger}}{R} + 1 \right) \cdot \exp \left(-\frac{E_{\text{оп}}}{RT} \right), \quad (27.29)$$

В бимолекулярной реакции из двух молекул газа образуется одна молекула активированного комплекса, $\Delta n^{\ddagger} = -1$ и поэтому

$$K_c^{\ddagger} = \frac{c^* RT}{p^{\circ}} \cdot K_p^{\ddagger}. \quad (27.30)$$

Константа скорости газовой реакции связана с термодинамическими функциями активации следующим образом:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{RT}{p^{\circ}} \cdot \exp \left(-\frac{\Delta G_p^{\circ \ddagger}}{RT} \right) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{RT}{p^{\circ}} \cdot \exp \left(\frac{\Delta S_p^{\circ \ddagger}}{R} \right) \cdot \exp \left(-\frac{\Delta H^{\circ \ddagger}}{RT} \right). \quad (27.31)$$

Энтальпия активации не зависит от выбора стандартного состояния, поэтому у нее нижний индекс опущен. Из зависимости предэкспоненты в (27.31) от температуры следует, что энтальпия активации связана с опытной энергией активации выражением:

$$E_{\text{оп}} = \Delta H^{\circ \ddagger} + 2RT. \quad (27.32)$$

Объединив (27.31) и (27.32), получим формулу, позволяющую рассчитать энтропию активации по экспериментальным данным о зависимости константы скорости от температуры:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{RT}{p^{\circ}} \cdot \exp \left(\frac{\Delta S_p^{\circ \ddagger}}{R} + 2 \right) \cdot \exp \left(-\frac{E_{\text{оп}}}{RT} \right). \quad (27.33)$$

Для бимолекулярных реакций в газовой фазе энтропия активации — заметно отрицательная величина (см. пример 25-7 в т. 2).

Для реакций в растворах также можно применять термодинамический подход, однако здесь существенную роль могут играть эффекты неидеальности, поэтому надо учитывать различие между концентрационной K_c^{\ddagger} и термодинамической K_a^{\ddagger} константами равновесия образования активированного комплекса:

$$K_a^{\ddagger} = \frac{\gamma^{\ddagger}}{\prod_i \gamma_{\text{реак},i}} \cdot K_c^{\ddagger}, \quad (27.34)$$

где γ — коэффициенты активности, связывающие термодинамическую активность с концентрацией: $a = \gamma c$. Выразив термодинамическую константу

равновесия через стандартную энергию Гиббса активации, находим константу скорости реакции в растворе в термодинамической версии ТАК:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger = \frac{k_B T}{h} \frac{\prod_i \gamma_{\text{реак},i}}{\gamma^\ddagger} K_a^\ddagger = \frac{k_B T}{h} \frac{\prod_i \gamma_{\text{реак},i}}{\gamma^\ddagger} \exp\left(-\frac{\Delta G_c^{*\ddagger}}{RT}\right). \quad (27.35)$$

В этом выражении коэффициенты активности и энергия Гиббса активации соответствуют системам отсчета с $c^* = 1 \text{ М}$.

В заключение применим термодинамическую версию ТАК для оценки активности катализаторов. Из формул (27.27), (27.31) и (27.35) следует, что константа скорости элементарной реакции определяется, главным образом, стандартной энергией Гиббса активации. Катализатор изменяет путь реакции и ее лимитирующую стадию, которая характеризуется меньшей энергией Гиббса активации, чем некатализируемая реакция.

Энергия Гиббса состоит из двух вкладов: энтальпийного и энтропийного. Первый из них, согласно (27.28) и (27.32), определяет энергию активации реакции, а второй — предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса. Увеличение скорости в присутствии катализатора может быть вызвано изменением обоих вкладов — не только энтальпии, но и энтропии активации. Запишем отношение констант скорости каталитической и некаталитической реакций через термодинамические функции:

$$\begin{aligned} \frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}} &\sim \frac{\exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{кат}}^{\circ\ddagger}}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{некат}}^{\circ\ddagger}}{RT}\right)} = \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{некат}}^{\circ\ddagger} - \Delta G_{\text{кат}}^{\circ\ddagger}}{RT}\right) = \\ &= \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{кат}}^{\circ\ddagger} - \Delta S_{\text{некат}}^{\circ\ddagger}}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{некат}}^{\circ\ddagger} - \Delta H_{\text{кат}}^{\circ\ddagger}}{RT}\right). \end{aligned} \quad (27.36)$$

Второй сомножитель всегда намного больше 1, так как катализатор уменьшает энергию активации лимитирующей стадии. А энтропийный сомножитель может быть как больше, так и меньше 1. Последняя ситуация имеет место, если лимитирующая стадия каталитической реакции имеет большую молекулярность, чем реакция в отсутствие катализатора; в этом случае $\Delta S_{\text{кат}}^{\circ\ddagger} < \Delta S_{\text{некат}}^{\circ\ddagger}$ и под знаком экспоненты стоит отрицательная величина.

Современные теории химической кинетики основаны на квантовой теории рассеяния и высокоточных способах расчета поверхности потенциальной энергии. Они позволяют определить не только общее сечение химической реакции, но и рассчитать микроскопические вероятности переходов между отдельными электронно-колебательно-вращательными уровнями реагентов и продуктов. Усреднение этих вероятностей с учетом распределения по уровням энергии дает значение константы скорости.

§ 28. Химическая динамика

Изучением временного поведения частиц в ходе элементарных реакций занимается специальный раздел физической химии — *химическая динамика*. Основной объект внимания химической динамики — активированный комплекс, или

переходное состояние химической реакции, а ее главная задача — определить структуру активированного комплекса и проследить процесс его образования и распада в реальном времени.

Отличие химической динамики от химической кинетики

Хотя химическая динамика и химическая кинетика генетически связаны друг с другом, они принципиально отличаются по задачам, объектам и методам исследования. Основные различия суммированы в табл. 28.1.

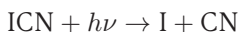
Таблица 28.1. Отличие химической динамики от химической кинетики

	Химическая кинетика	Химическая динамика
Основная задача	Подсчет числа химических превращений и определение механизма реакции	Определение структуры активированного комплекса и анализ процесса его образования и распада в реальном времени
Объекты исследования	Молекулы, находящиеся в тепловом равновесии и обладающие равновесным распределением по степеням свободы	Нестационарные колебательные состояния — волновые пакеты
Масштаб времени	от 10^{-11} до 10^5 с	от 10^{-14} до 10^{-11} с

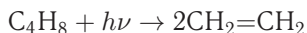
Если динамика химической реакции известна в виде классических траекторий ядер или зависимости волновых функций от времени, то можно решить одну из основных задач химической кинетики и теоретически определить константу скорости реакции. Для этого рассчитывают вероятности переходов с энергетических уровней реагентов на энергетические уровни продуктов и находят среднее значение вероятности перехода с учетом распределения Больцмана по энергии. Таким образом, химическая динамика дает гораздо более подробное описание элементарных химических реакций, чем химическая кинетика: последняя получается из первой в результате процедуры усреднения. Соотношение между этими двумя разделами физической химии в каком-то смысле аналогично взаимосвязи микроскопического и макроскопического подходов в статистической термодинамике (см. § 14).

Главная проблема в исследовании динамики элементарных химических реакций состоит в том, что время жизни активированных комплексов обычно очень мало. Самые быстрые из элементарных реакций, для которых достаточно одного колебания, могут происходить за время 10^{-14} с. Существуют и более медленные реакции, в которых сначала возбуждается одно колебание, затем возбуждение постепенно передается другому колебанию и наконец разрывается связь. Такие элементарные реакции могут продолжаться довольно «долго»: $\sim 10^{-11}$ с. Для измерения столь малых промежутков времени используют специальную единицу — фемтосекунду (фс): $1 \text{ фс} = 10^{-15} \text{ с}$. В этом масштабе время протекания элементарных реакций составляет $10\text{--}10^4$ фс. Реакции в нижней части этого диапазона считают быстрыми, в верхней — «медленными».

Так, например, реакция фотодиссоциации



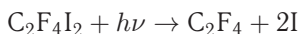
происходит за 200 фс, фотодиссоциация циклобутана



длится около 700 фс, бимолекулярная реакция



длится 1000 фс, а диссоциация тетрафтордиодэтана на тетрафторэтилен и два атома иода



имеет два временных масштаба: первый атом иода отщепляется быстро, за 200 фс, а второй — за время в 100 раз большее.

Экспериментальные методы анализа химической динамики

Для изучения столь быстрых процессов необходимо иметь измерительное устройство с соответствующим временным разрешением. Возможность осуществлять эксперименты фемтосекундной длительности появилась только в конце 80-х годов XX в., когда был изобретен способ временного сжатия лазерных световых импульсов до 6 фс. До этого времени структуру переходных состояний и динамику элементарных реакций определяли с помощью косвенных методов.

Экспериментальные косвенные измерения основаны на следующей идее: пусть известно состояние молекул или атомов до реакции и известно также их состояние после реакции; сравнивая одно с другим, иногда можно сделать выводы о времени жизни и структуре переходного состояния. Например, если создать пучок молекул $\text{CH}_3\text{--I}$, ориентированных в одном направлении, и подействовать на них поляризованным лазерным излучением, то связь C--I разрывается и происходит мономолекулярная реакция распада:



(квадратные скобки обозначают переходное состояние). Если молекула распадается быстро (по сравнению с вращением молекулы), то все атомы иода после реакции будут двигаться в одном направлении, поскольку за время реакции исходная молекула не успеет повернуться. Если же распад молекулы происходит медленно, то благодаря вращению атомы иода будут разлетаться во всех направлениях. Оказывается, что все атомы иода, образующиеся в этой реакции, двигаются примерно в одном направлении. Это означает, что распад возбужденной молекулы происходит намного быстрее, чем ее вращение, т. е. время жизни переходного состояния не превышает 1000 фс.

Для того чтобы получить более детальную информацию о положении ядер в каждый момент времени, в эксперименты надо ввести временное разрешение, которое в случае элементарных реакций имеет порядок фемтосекунд.

В простейшей схеме фемтосекундного эксперимента на реагенты, приготовленные в виде молекулярных пучков, действуют два световых импульса: первый импульс (импульс накачки) инициирует элементарную реакцию, а второй (зон-

дирующий) импульс, который действует с некоторой задержкой относительно первого, считывает информацию о строении переходного комплекса в момент воздействия на него. Второй импульс как бы «фотографирует» переходный комплекс с очень короткой экспозицией. Используя различные времена задержки между двумя импульсами, можно получить подробную информацию о ходе протекания химической реакции в реальном времени с разрешением несколько фемтосекунд.

Поясним эту схему на примере реакции фотодиссоциации иодциана (рис. 28.1):

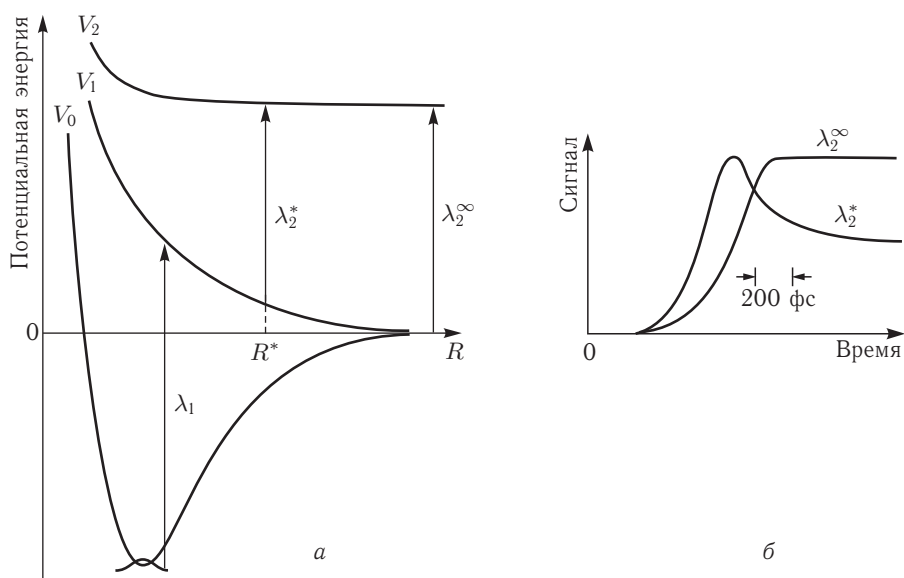
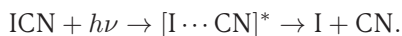


Рис. 28.1. *а* — Диаграмма потенциальной энергии для молекулы ICN. R — расстояние между атомом I и центром масс фрагмента CN. $V_0(R)$ — основное электронное состояние, $V_1(R)$ и $V_2(R)$ — возбужденные состояния. λ_1 — длина волны возбуждающего лазерного импульса. Зондирующий импульс с длиной волны λ_2^* возбуждает («фотографирует») только переходное состояние $[\text{I} \cdots \text{CN}]^*$, в котором межъядерное расстояние равно R^* . Зондирующий импульс с длиной волны λ_2^∞ возбуждает только продукты реакции. *б* — Зависимость экспериментального сигнала от времени при разных длинах волн зондирующего импульса. (Рисунок взят из статьи: Bernstein R. B., Zewail A. H. J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 829)

Молекула сначала находится в основном электронном состоянии с потенциальной энергией $V_0(R)$, где R — расстояние между атомом иода и центром масс фрагмента CN. Первый световой импульс с длиной волны λ_1 возбуждает

молекулу и переводит ее в электронное состояние с потенциальной энергией $V_1(R)$. В этом состоянии молекула неустойчива и начинает распадаться на фрагменты: I и CN, которые удаляются друг от друга. Зондирующий импульс с длиной волны λ_2^* может перевести фрагмент CN в возбужденное состояние CN^* (с потенциальной энергией $V_2(R)$), которое самопроизвольно излучает свет (флуоресцирует). Интенсивность флуоресценции CN^* и есть экспериментально измеряемый сигнал.

Самое главное заключается в том, что за время действия световых импульсов ядра практически заморожены и межъядерное расстояние не изменяется; при этом импульс λ_2^* с большой вероятностью возбуждает фрагмент CN только в тот момент, когда расстояние R таково, что разность энергий $V_2(R) - V_1(R)$ равна частоте, соответствующей длине волны λ_2^* :

$$V_2(R^*) - V_1(R^*) = \frac{hc}{\lambda_2^*}, \quad (28.1)$$

где h — постоянная Планка, c — скорость света. Таким образом, максимум сигнала при длине волны зондирующего импульса λ_2^* показывает, в какой момент времени длина переходного комплекса равна R^* . Если зондирующий импульс имеет длину волны λ_2^∞ , которая соответствует разности между предельными (асимптотическими) значения потенциалов V_1 и V_2 :

$$\lambda_2^\infty = \frac{hc}{V_2(\infty) - V_1(\infty)}, \quad (28.2)$$

то такой импульс может возбудить молекулу CN только после окончания реакции распада, т. е. он зондирует только продукт реакции и таким образом фиксирует момент окончания реакции. Изменение длины волны зондирующего импульса от λ_2^* до λ_2^∞ позволяет просканировать аналогичным образом всю шкалу изменения R от R^* до $R \rightarrow \infty$ и найти зависимость $R(t)$ в процессе реакции, т. е. определить динамику реакции распада.

Этот эксперимент вошел в историю науки как первое исследование химической реакции в реальном масштабе времени с фемтосекундным разрешением. В последующие годы исследования динамики химических реакций развивались очень бурно и привели к накоплению огромного числа экспериментальных данных. Для иллюстрации возможностей фемтосекундной импульсной спектроскопии в исследовании химической динамики перечислим некоторые основные типы таких реакций:

- реакции фотодиссоциации (HgI_2 , CH_3I , NaI);
- бимолекулярные реакции ($Br + I_2 \rightarrow BrI + I$);
- реакции изомеризации ($цис-C_6H_5CH=CHC_6H_5 \rightarrow$
 $\rightarrow транс-C_6H_5CH=CHC_6H_5$);
- реакции элиминирования ($CF_2ICF_2I \rightarrow C_2F_4 + I_2$);
- реакции Дильса–Альдера;
- реакции с переносом заряда;
- реакции внутримолекулярного и межмолекулярного переноса протона (кисотно-основные реакции);
- реакции таутомеризации.

Во всех этих случаях удалось полностью описать динамику образования и распада переходного комплекса в реальном масштабе времени.

Данный метод исследования сверхбыстрых процессов может быть использован не только для анализа реакций в газовой фазе и в молекулярных пучках, но и для изучения процессов в растворах и на межфазных границах. Выяснение механизмов перераспределения энергии в сложных молекулах позволит предсказывать реакционную способность молекул и создавать новые синтетические методы. Анализ динамики реакций на поверхности может прояснить многое в механизмах действия гетерогенных катализаторов. Применение фемтосекундных импульсов в биохимии поможет выявить тонкие детали механизмов действия биологически активных молекул.

В основе теоретического описания фемтосекундных экспериментов лежит квантовая механика, точнее ее раздел — квантовая динамика, который рассматривает зависящие от времени процессы. Ее изложение выходит за рамки данной книги.

Важный аспект изучения сверхбыстрых процессов связан с возможностью управления этими процессами. После того как были достигнуты первые успехи в изучении динамики реакций в реальном времени, встал вопрос о том, как можно пускать химическую реакцию по заранее запланированному пути и с заданной скоростью. Первые же расчеты показали, что применяя сложные последовательности лазерных импульсов, частота которых зависит от времени, можно концентрировать элементарное возбуждение в любой части молекулы. В некоторых простых случаях удалось экспериментально осуществить селективный разрыв химической связи.

Теория квантового управления фотохимическими процессами хорошо разработана и объединяет методы квантовой динамики, квантовой химии и теории оптимального управления. Практическое состояние работ в этой области таково, что на конкретных примерах показана принципиальная возможность эффективного управления фотохимическими реакциями в газовой, жидкой и твердой фазах. В частности, предложены методы лазерного разделения изотопов, управления стереохимической чистотой продуктов органических реакций и управления потоком энергии в процессе фотосинтеза. В ближайшее десятилетие можно ожидать первых практических приложений квантового управления не только в химии, но и в биологии, медицине, лазерной технологии и телекоммуникациях.

Глава VI

ЭЛЕМЕНТЫ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 29. Линейная неравновесная термодинамика

Для достижения равновесия иногда требуются очень большие времена, поэтому при моделировании реальных систем и процессов приходится использовать представления о метастабильных или неравновесных состояниях. Неравновесные процессы, в отличие от равновесных, протекают с конечной скоростью. Введение в термодинамику новой переменной — времени — приводит к некоторым изменениям в математическом аппарате. При этом все закономерности и подходы, которые были сформулированы при рассмотрении равновесных процессов, остаются справедливыми и для описания неравновесных процессов, если исходить из концепции *локального равновесия*.

Локальное равновесие — термодинамическое равновесие, реализуемое в малых частях неравновесной системы. Такие малые части системы называют *элементарными объемами*. Элементарный объем велик по сравнению с расстояниями между молекулами и мал по сравнению с неоднородностями среды. Величины, отнесенные к физически бесконечно малым частям системы, называют *локальными макроскопическими величинами*. Время установления локального равновесия при температурах, близких к комнатной, составляет, например, в газах 10^{-12} – 10^{-10} с, так что гипотеза о локальном равновесии справедлива практически всегда, за исключением очень быстрых процессов.

При наличии локального равновесия значения термодинамических переменных определяют для каждого элементарного объема. Вся система рассматривается как совокупность взаимодействующих частей, характеризующихся различными значениями этих переменных. При этом принимают, что локальные макроскопические величины не зависят от состояния соседних элементарных объемов. Экстенсивные переменные заменяются плотностями, которые, как и интенсивные переменные, являются функциями координат, x , и времени, t :

$s(x, t)$, $u(x, t)$, $n_j(x, t)$ — энтропия, внутренняя энергия и количество j -го вещества в единичном объеме;

$T(x, t)$, $p(x, t)$, $\mu_i(x, t)$ — температура, давление и химический потенциал i -го компонента единичного объема.

В основе термодинамики неравновесных процессов лежат те же законы, что и для равновесной термодинамики, но появляется ряд дополнительных соотношений, связанных с введением в явном виде понятия времени. Выражение

обобщенного 1-го и 2-го законов термодинамики можно записать следующим образом (см. § 4):

$$dU = \delta_e Q + \delta_i Q + \sum_i P_i dx_i = T d_e S + T d_i S + \sum_i P_i dx_i, \quad (29.1.a)$$

где P_i — обобщенные силы, x_i — обобщенные координаты. В изолированной системе $\delta_e Q = 0$ и

$$dU = T d_i S + \sum_i P_i dx_i. \quad (29.1.b)$$

Таким образом, для описания неравновесных процессов надо указать способ расчета или измерения функции $d_i S$, называемой *производством энтропии*. Если процесс осуществляется равновесно и обратимо, то совершаемая работа — максимальна, если неравновесно, то работа оказывается меньше, часть ее как бы «теряется». Разность между работой, которую система могла бы совершить при обратимом процессе, и работой, совершаемой при необратимом процессе, называют *потерянной работой*, δW^* :

$$\delta W^* = \delta W^{\max} - \delta W = \sum_i \Delta P_i dx_i, \quad (29.2)$$

где ΔP_i — разница между значениями i -й обобщенной силы при обратимом и необратимом процессе. Вместо абсолютных величин разности ΔP_i обычно используют градиенты P , так как в явлениях переноса скорости процессов связаны не с ΔP_i , а с $\text{grad } P_i$. Градиенты сил определяют меру неравновесности системы и являются движущими силами процессов, их обозначают Y_i и называют *обобщенными термодинамическими силами*:¹⁾

$$Y_i = \text{grad } P_i. \quad (29.3)$$

В соответствии с первым законом термодинамики, «потерянная» работа должна проявиться в другой форме, например в форме *некомпенсированной теплоты* $\delta_i Q$ (теплоты Клаузиуса):

$$\delta_i Q = T d_i S = \sum_i \Delta P_i dx_i = \sum_i Y_i dx_i. \quad (29.4)$$

Если разделить выражение (29.4) на объем V и продифференцировать по времени в предположении независимости Y_i от времени, получим соотношение

$$\frac{1}{V} \frac{\delta_i Q}{dt} = T \frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt} = \sum_i Y_i \frac{1}{V} \frac{dx_i}{dt}. \quad (29.5)$$

Выражение в левой части называют *локальной функцией диссипации*:

$$\Psi = \frac{1}{V} \frac{\delta_i Q}{dt}. \quad (29.6)$$

¹⁾ В равновесной термодинамике используется понятие «обобщенные силы», а в неравновесной — «обобщенные термодинамические силы». Несмотря на схожесть названий, это разные понятия.

Знак функции диссипации определяет характер процесса. Если $\Psi = 0$, то процесс равновесный, если $\Psi > 0$, то самопроизвольно идет прямой неравновесный процесс, если $\Psi < 0$, то — обратный. Произведение

$$\sigma = \frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt} = \frac{d_i s}{dt} \quad (29.7)$$

называют *локальной скоростью возникновения энтропии*. Полную скорость возникновения энтропии рассчитывают, суммируя локальные значения.

Изменение обобщенной координаты в единицу времени в единице объема есть *обобщенная объемная плотность потока*:

$$J_i = \frac{1}{V} \frac{dx_i}{dt}. \quad (29.8)$$

С учетом введенных функций, уравнение (29.5) можно представить в виде

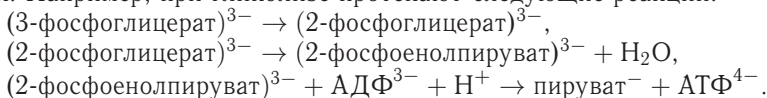
$$\Psi = T\sigma = \sum_i J_i Y_i \quad (29.9.a)$$

или

$$\sigma = \sum_i J_i Y_i / T. \quad (29.9.b)$$

Последнее равенство называют *соотношением де Донде*, оно показывает, что производство энтропии является билинейной формой по силам и потокам. При одновременном протекании нескольких процессов функция диссипации представляет собой сумму функций для каждого из них. Функции диссипации для отдельных процессов могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. При этом суммарный процесс возможен при $\Psi > 0$, даже если некоторые $\Psi_i < 0$. Это означает, что в совокупности процессов могут осуществляться превращения, которые по отдельности не реализуются.

Такие тандемные реакции широко распространены в биохимических системах. Например, при гликолизе протекают следующие реакции:



Изомеризация 3-фосфоглицерата в 2-фосфоглицерат характеризуется отрицательным значением Ψ . Однако для двух последующих реакций $\Psi > 0$, так что суммарное значение функции диссипации оказывается положительным, и процесс превращения фосфоглицерата в пируват протекает самопроизвольно.

Для расчетов производства энтропии и функции диссипации необходимо конкретизировать природу действующих термодинамических сил и выразить потоки через термодинамические переменные, измеримые в опыте. В табл. 27.1 приведены примеры различных процессов, действующих термодинамических сил и сопряженных с ними потоков.

В равновесном состоянии функция диссипации равна нулю, также равны нулю обобщенные потоки и термодинамические силы. При отклонении от равновесного состояния в системе возникают потоки. Если поток вызван только сопряженной с ним силой, то его называют *самопроизвольным*. Часто изменение одной из обобщенных координат вызывает изменение других обобщенных координат даже при компенсированности соответствующих сопряженных сил. В этом случае говорят об *эффekte увлечения одних обобщенных координат*

Таблица 29.1. Термодинамические силы и сопряженные с ними потоки

Процесс	Обобщенная сила Y/T	Поток J
Теплообмен	$\text{grad } 1/T$	$J_U = -\kappa \cdot \text{grad } T(x)$ (закон Фурье)
Диффузия i -го вещества	$-\text{grad } \mu_i/T$	$J_i = -D_i \cdot \text{grad } n_i(x)$ (закон Фика)
Перенос заряда	$-\text{grad } \varphi/T = E/T$	$J_I = I = U/R$ (закон Ома)
Химическая реакция	A/T	$J_r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$

В таблице приняты следующие обозначения: T — температура, μ — химический потенциал, φ — электрический потенциал, E — напряженность электрического поля, A — химическое сродство, κ — коэффициент теплопроводности, D — коэффициент диффузии, n — количество вещества, I — сила тока, R — сопротивление, U — напряжение, ξ — химическая переменная, V — объем.

другими, а вызванные потоки называют *вынужденными*. Примеры некоторых перекрестных процессов приведены в табл. 27.2.

В общем случае любой поток является функцией всех k термодинамических сил:

$$J_i = J_i(Y_1, Y_2, \dots, Y_k). \quad (29.10)$$

Разлагая функцию J_i в ряд вблизи состояния равновесия ($Y_1 = 0$, $Y_2 = 0$, ... $Y_k = 0$)

$$J_i = J_i(0) + \sum_k \frac{\partial J_i}{\partial Y_k} Y_k + \frac{1}{2} \sum_k \sum_n \frac{\partial^2 J_i}{\partial Y_k \partial Y_n} Y_k Y_n + \dots$$

и ограничиваясь первым ненулевым членом ряда ($J_i(0) = 0$), приходим к соотношению

$$J_i = \sum_k \frac{\partial J_i}{\partial Y_k} Y_k = \sum_k L_{ik} Y_k. \quad (29.11)$$

Таблица 29.2. Перекрестные процессы

Эффект	Суть явления	Сопряженный поток J	Обобщенная сила Y/T
Зеебека	Появление разности электрических потенциалов на концах двух разных металлических проводников при нагревании места их спая	J_I	$\text{grad } 1/T$
Пельтье	Выделение или поглощение теплоты в месте спая металлических проводников при фиксированной разности потенциалов на концах термопары ($T = \text{const}$)	J_U	$-\text{grad } \varphi/T$
Термодиффузия	Возникновение градиента концентраций при наличии градиента температур	J_i	$\text{grad } 1/T$
Термоосмос	Возникновение разности температур по обе стороны пористой мембраны при потоке через нее газа или жидкости	J_U	$-\text{grad } p/T$

Коэффициенты L_{ik} называют *феноменологическими коэффициентами Онсагера*. Экспериментально определить значение всех феноменологических коэффициентов удастся в редких случаях, поэтому для упрощения выражений, описывающих потоки, используют

- соотношения взаимности Онсагера,
- принцип Кюри.

Соотношения взаимности Онсагера

Теория Онсагера базируется на предположении, что в случае выполнения линейных феноменологических законов

$$L_{ik} = L_{ki}.$$

Физический смысл этого равенства — влияние силы Y_k на поток J_i такое же, как влияние силы Y_i на поток J_k . Онсагер исходил из того, что это равенство справедливо в силу микроскопической обратимости:

переходы между двумя конфигурациями (классами конфигураций) А и В должны происходить в прямом и обратном направлении в заданный промежуток времени с одинаковой частотой.

Это утверждение, по сути, есть не что иное, как принцип детального равновесия, который является одним из основных положений химической кинетики.

Принцип Кюри

Неравновесные потоки принято подразделять по тензорной размерности на

- *скалярные* (тензор нулевого ранга; примеры — химические реакции, структурные изменения);
- *векторные* (тензор первого ранга; примеры — диффузия, теплопроводность в изотропных средах);
- *тензорные* (тензор выше первого ранга; примеры — вязкие течения, теплопроводность в анизотропной среде).

Принцип Кюри накладывает ограничения на связь потоков различной тензорной размерности:

в изотропной системе потоки и термодинамические силы различной тензорной размерности не могут быть связаны друг с другом.

В соответствии с этим принципом, некоторые из переменных Y_k в уравнении (29.11) могут быть исключены из рассмотрения. Так, скалярная термодинамическая сила — химическое сродство — не может вызвать тепловой поток, который обладает меньшей симметрией из-за своей направленности: химическая реакция изотропна, а поток теплоты — анизотропен.

Например, если в системе происходит химическая реакция и перенос теплоты, то скорость возникновения энтропии следует записать в виде

$$\sigma = J_Q \operatorname{grad} \frac{1}{T} + \frac{A}{T} r = \left(L_{QQ} \cdot \operatorname{grad} \frac{1}{T} + L_{Qc} \cdot \frac{A}{T} \right) \operatorname{grad} \frac{1}{T} + \frac{A}{T} \left(L_{cc} \cdot \frac{A}{T} + L_{cQ} \cdot \operatorname{grad} \frac{1}{T} \right). \quad (29.12)$$

Это выражение можно упростить, так как в соответствии с принципом Кюри $L_{QQ} = 0$, и с учетом соотношений взаимности $L_{cQ} = 0$:

$$\sigma = \left(L_{QQ} \cdot \text{grad} \frac{1}{T} \right) \text{grad} \frac{1}{T} + \frac{A}{T} \left(L_{cc} \cdot \frac{A}{T} \right). \quad (29.13)$$

Неотрицательное значение функции диссипации при самопроизвольных процессах накладывает определенные ограничения на значения коэффициентов Онсагера (см. ч. 2, пример 27-4):

прямые коэффициенты должны быть обязательно положительными, а перекрестные могут иметь любой знак.

Рассмотренные выше процессы в неравновесных системах относятся к классу линейных процессов. Согласно *теореме Глансдорфа–Пригожина*,

в линейном режиме все системы приходят к стационарному состоянию, в котором производство энтропии минимально.

В общем случае, когда линейные феноменологические соотношения не выполняются, поведение системы может быть очень сложным. Системы, находящиеся вдали от равновесия, в термодинамическом отношении могут вести себя совсем иначе, порой в противоречии с принципом минимума производства энтропии.

§ 30. Сильно неравновесные системы

Состояние равновесных и слабо неравновесных систем однозначно определяется принципами экстремумов: максимума энтропии или минимума производства энтропии. Для сильно неравновесных систем *общего экстремального принципа нет*: такие системы развиваются непредсказуемо, при одних и тех же начальных условиях сильно неравновесная система может переходить к разным состояниям.

Изменение во времени (динамика) неравновесных систем описывается дифференциальными уравнениями общего вида:

$$\frac{dx}{dt} = F(x, \lambda, t), \quad (30.1)$$

где $x(t)$ — набор переменных, характеризующих систему (например, концентрации веществ); λ — набор так называемых управляющих параметров, которые зависят от условий химического эксперимента (например, скорость потока или разность температур).

Если следить за поведением системы не непрерывно, а через некоторые промежутки времени, то дифференциальное уравнение (30.1) можно заменить эквивалентным разностным уравнением:

$$x_{n+1} = F(x_n, \lambda), \quad (30.2)$$

где функция $x(t)$ берется только в определенные моменты времени: $x_n = x(t_n)$.

Все многообразие динамических явлений в системах, описываемых уравнениями (30.1) и (30.2), определяется видом функции F . Самые интересные и нетривиальные явления происходят там, где функция F нелинейна, а число переменных — больше одной. Такие системы способны проявлять качественно разные типы поведения: от строго регулярного, периодического и предсказуемого до полностью хаотического. Переход от одного типа поведения к другому

происходит при изменении управляющих параметров или начальных условий. Такое поведение характерно для сильно неравновесных систем, где большую роль играет нелинейная зависимость потоков от сил.

Простейшим примером, демонстрирующим зависимость поведения нелинейной системы от управляющих параметров, служит *логистическое отображение*

$$x_{n+1} = rx_n(1 - x_n), \quad (30.3)$$

которое описывает динамику биологической популяции в замкнутой среде. Здесь x_n — численность популяции за n -й год наблюдения (значения x_n обычно нормируют на единичный интервал), r — параметр, зависящий от условий жизни. В зависимости от значения r возможны различные сценарии поведения системы (рис. 28.1).

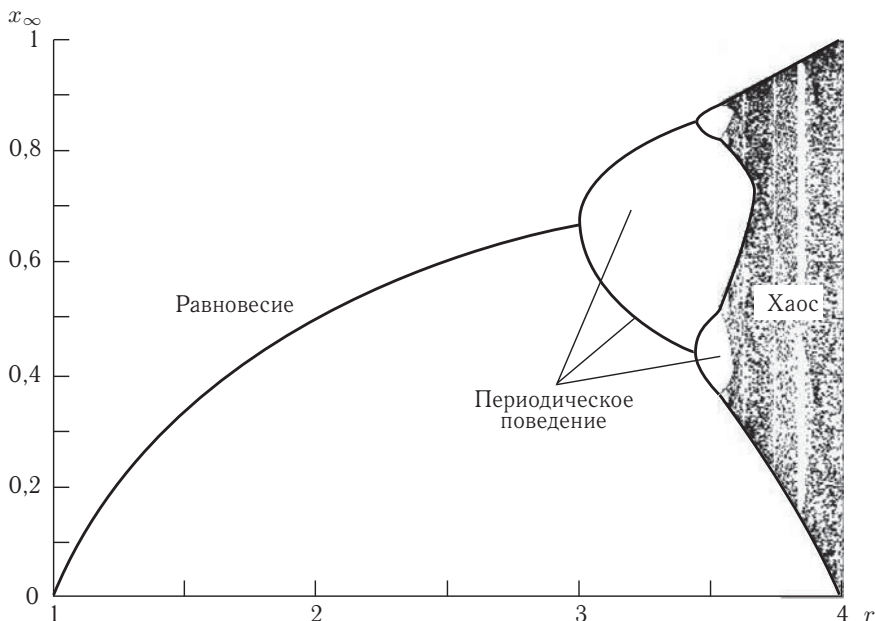
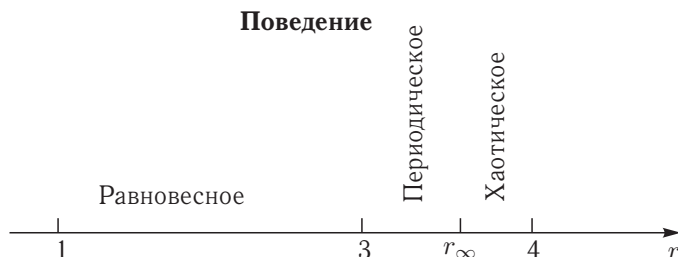


Рис. 30.1. Предельные значения логистического отображения (28.3) при различных значениях управляющего параметра r

- 1) При $r < 1$ популяция исчезает: $x_{\infty} = 0$.
- 2) При $1 < r < 3$ численность популяции стремится к единственному предельному значению $x_{\infty} = 1 - \frac{1}{r}$, которое устойчиво.
- 3) При $3 < r < r_{\infty} = 3,5699456\dots$ предельного значения нет: численность популяции, независимо от начального значения x_0 , колеблется между несколькими значениями, число которых равно 2^k , $k = 1, 2, \dots, \infty$ в зависимости от r . Такой режим называют периодическим.
- 4) При $r_{\infty} < r < 4$ поведение системы становится полностью хаотическим и непредсказуемым. При увеличении n численность популяции может принимать любые значения в интервале от 0 до 1, а набор $\{x_n\}$ имеет свойства случайной последовательности чисел.

³Таким образом, при изменении параметра r , который определяет роль нелинейных эффектов, состояние системы изменится от равновесного до хаотического:



Во многих случаях состояния, к которым стремятся неравновесные системы, имеют высоко упорядоченную пространственно-временную структуру; процесс образования таких состояний называют *самоорганизацией*. Многочисленные исследования в области нелинейной динамики показали, что

самоорганизация возможна в нелинейных, сильно неравновесных системах в определенном диапазоне изменения управляющих параметров.

Рассмотрим в качестве примера слой жидкости, находящийся между двумя горизонтальными плоскостями. Когда температуры верхней и нижней границ равны, система находится в состоянии теплового равновесия, а жидкость является совершенно однородной. Вывести жидкость из состояния равновесия можно путем небольшого подогрева нижнего слоя. При постоянном подводе теплоты в системе установится стационарное состояние, в котором теплота будет переноситься от нижнего слоя к верхнему, а свойства жидкости — температура и плотность — будут линейно изменяться от теплой области к холодной. Такое явление называют теплопроводностью. Оно описывается уравнениями линейной неравновесной термодинамики.

При увеличении разности температур между нижним и верхним слоями наблюдается новое явление: при ΔT , превышающем некоторое критическое значение ΔT_c , жидкость структурируется в виде небольших ячеек — так называемых ячеек Бенара (рис. 28.2.а). Жидкость в этих ячейках находится в движении — такой режим называют тепловой конвекцией, причем в соседних ячейках направление вращения потоков жидкости противоположно (рис. 28.2.б). Образование *ячеек Бенара* — пример самоорганизации в сильно неравновесной системе.

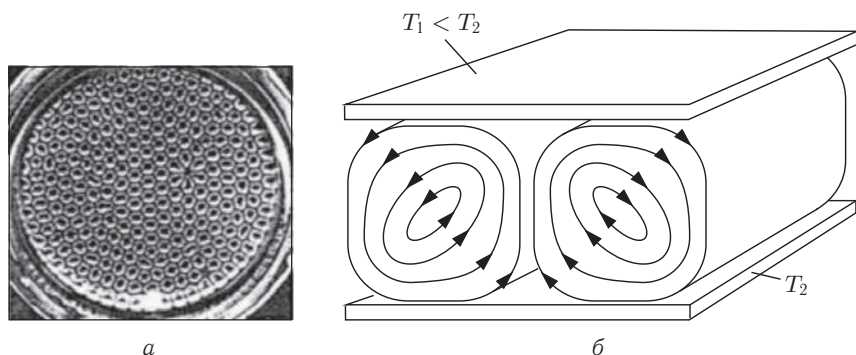


Рис. 30.2. а — Ячейки Бенара. б — Движение жидкости в ячейках Бенара

Для явлений самоорганизации характерны два основных свойства:

1) *нарушение симметрии* системы — при образовании ячеек Бенара жидкость становится неоднородной, ее симметрия понижается;

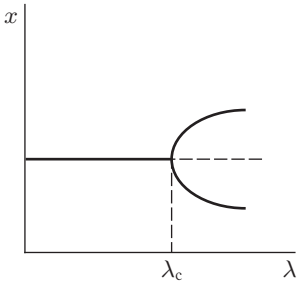
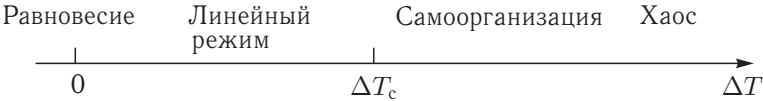


Рис. 30.3. Влияние управляющего параметра λ на стационарное свойство X системы

2) *бистабильность* — в организованной системе возможно несколько устойчивых стационарных состояний (в ячейках Бенара — с левым или правым вращением потока жидкости), причем выбор между ними происходит случайным образом. Зависимость стационарных свойств системы от управляющих параметров называют *бифуркационной диаграммой*. Типичная бифуркационная диаграмма представлена на рис. 28.3.

При $\lambda < \lambda_c$ существует единственное устойчивое стационарное состояние. Эту область изменения λ называют *термодинамической ветвью*. При переходе через критическое значение λ_c происходит *бифуркация* — устойчивое стационарное состояние становится неустойчивым (показано пунктиром) и образуются еще два устойчивых стационарных состояния (бистабильность). К какому из этих двух состояний перейдет система из неустойчивого состояния, определяется случайными флуктуациями.

Дальнейшее увеличение разности температур в эксперименте Бенара приведет к разрушению ячеек и возникновению турбулентности, когда свойства потока жидкости станут хаотическими. Таким образом, по мере отклонения от равновесия жидкость проходит через последовательность режимов:



Эта последовательность является довольно общей для многих видов систем — физических, химических, биологических, социальных.

Устойчивость стационарных состояний

Принципы анализа устойчивости продемонстрируем на примере двумерной динамической системы:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = f(x, y) \\ \frac{dy}{dt} = g(x, y) \end{cases} \tag{30.4}$$

Пусть стационарное состояние описывается координатами $x = y = 0$. Вблизи этого состояния система уравнений (30.4) является линейной:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{x=0} x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{y=0} y \\ \frac{dy}{dt} = \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{x=0} x + \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_{y=0} y \end{cases} \tag{30.5}$$

Представив решение в виде линейной комбинации функций $\exp(\lambda_1 t)$ и $\exp(\lambda_2 t)$, сведем систему дифференциальных уравнений (30.5) к системе линейных алгебраических уравнений, нетривиальное решение которой существует при условии

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{x=0} - \lambda & \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{y=0} \\ \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{x=0} & \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_{y=0} - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (30.6)$$

Это квадратное уравнение вида

$$\lambda^2 - b\lambda + \gamma = 0, \quad (30.7)$$

оно имеет два корня:

$$\lambda_{1,2} = \frac{b \pm \sqrt{b^2 - 4\gamma}}{2}. \quad (30.8)$$

Стационарное состояние будет устойчивым, если действительные части обоих корней отрицательны: $\operatorname{Re}\{\lambda_{1,2}\} < 0$. В этом случае любое отклонение от стационарного состояния со временем экспоненциально затухает. Когда хотя бы один из корней имеет положительную действительную часть, $\operatorname{Re}\{\lambda_i\} > 0$, стационарное состояние неустойчиво, малые отклонения со временем экспоненциально растут. Если оба корня чисто мнимые,¹⁾ то система имеет нейтральную устойчивость и совершает периодическое движение по замкнутой траектории вокруг стационарного состояния.

Линейный анализ устойчивости не позволяет описать динамику системы при удалении от неустойчивого стационарного состояния. Для полного понимания надо исследовать нелинейные эффекты (см. т. 2, пример 28-2). В нелинейных системах устойчивые стационарные состояния могут представлять собой не только отдельные точки, как в линейном режиме, но и целые траектории или поверхности. Такие состояния называют *аттракторами*, так как они «притягивают» к себе все близлежащие траектории в фазовом пространстве. В системах с тремя и более измерениями аттракторы могут представлять собой фрактальные объекты дробной размерности, их называют *странными аттракторами*. Первый странный аттрактор был открыт Э. Лоренцем в 1963 г. при исследовании нелинейной системы уравнений, описывающих динамику атмосферы:

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = \sigma Y - \sigma X \\ \frac{dY}{dt} = -Y + rX - XZ \\ \frac{dZ}{dt} = -bZ + XY \end{cases} \quad (30.9)$$

Эта система обладает очень богатым репертуаром различных сценариев поведения, зависящих от управляющих параметров r , σ , b . Один из странных аттракторов для этой системы изображен на рис. 28.4. При увеличении размерности сложность динамических систем стремительно возрастает.

¹⁾ То есть действительная часть равна 0.

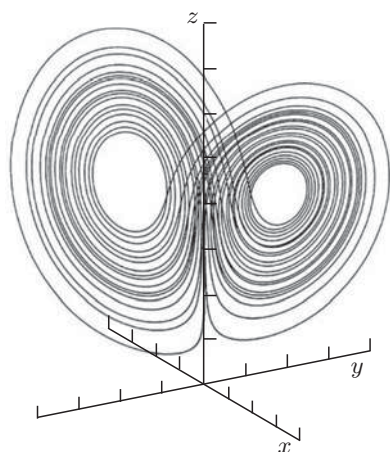


Рис. 30.4. Аттрактор Лоренца при $r = 28$, $\sigma = 10$, $b = 8/3$

Общей теории нелинейных динамических систем, находящихся вдали от положения равновесия, не существует. Сочетание нелинейности и неравновесности может приводить к невероятно сложному динамическому поведению, в котором большую роль играют флуктуации и чувствительность к начальным условиям. Именно такие системы являются типичными в нашей жизни, и именно поэтому изучение окружающего мира представляет огромный интерес для исследователей.

ЛИТЕРАТУРА

Глава I

1. Базаров И. П. Термодинамика. — М.: Высшая школа, 1991.
2. Воронин Г. Ф. Основы термодинамики. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987.
3. Горшков В. И., Кузнецов И. А. Основы физической химии. — М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.
4. Еремин В. В., Каргов С. И., Кузьменко Н. Е. Реальные газы. — М.: Хим. ф-т МГУ, 1998.
5. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. — М.: Госхимиздат, 1953.
6. Морачевский А. Г. Термодинамика равновесия жидкость–пар. — Л.: Химия, 1989.
7. Мюнстер А. Химическая термодинамика. — М.: Мир, 1971, гл. 1–6.
8. Полторак О. М. Термодинамика в физической химии. — М.: Высшая школа, 1991.
9. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия, 1982, гл. 3.
10. Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия. — М.: Мир, 2007. Т. 1, гл. 1–6.
11. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. 2 изд. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009.

Глава II

1. Герасимов Я. И., Гейдерих В. А. Термодинамика растворов. — М.: Из-во Моск. ун-та, 1983.
2. Горшков В. И., Кузнецов И. А. Основы физической химии. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.
3. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. — М.: Мир, 1978.
4. Дуров В. А., Агеев Е. П. Термодинамическая теория растворов. — М.: Эдиториал УРСС, 2002.
5. Лопаткин А. А. Теоретические основы физической адсорбции. — М.: Из-во Моск. ун-та, 1983.
6. Морачевский Ал. Г. Термодинамика равновесия жидкость–пар. — Л.: Химия, 1989.
7. Морачевский Ан. Г., Кохацкая М. С. Прикладная химическая термодинамика. — СПб., изд-во Политехнического университета, 2008.
8. Физическая химия, под ред. К. С. Краснова. кн. 1 и 2. — М.: Высшая школа, 2001.
9. Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия. — М.: Мир, 2007. Т. 1.

Глава III

1. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. — М.: Высшая школа, 1984.
2. Багоцкий В. С. Основы электрохимии. — М.: Химия, 1988.

3. Байрамов В. М. Основы электрохимии. — М.: Издательский Центр «Академия», 2005.
4. Горшков В. И., Кузнецов И. А. Основы физической химии. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.
5. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. — М.: Химия, 2001.
6. Лукомский Ю. Я., Гамбург Ю. Д. Физико-химические основы электрохимии. — Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2008.
7. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. — М.: Мир, 1976.
8. Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия. — М.: Мир, 2007. Т. 1, гл. 10.

Глава IV

1. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. — М.: Мир, 1978.
2. Еремин Е. Н. Основы химической кинетики. — М.: Высшая школа, 1976, гл. 5.
3. Задачи по термодинамике и статистической физике / под ред. Ландсберга П. — М.: Мир, 1974.
4. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. — М.: Высшая школа, 1982.
5. Шиллинг Г. Статистическая физика в примерах. — М.: Мир, 1976.
6. Хуанг К. Статистическая механика. — М.: Мир, 1966.
7. Эткинс П. Физическая химия. — М.: Мир, 1980. Т. 2, гл. 20–21.
8. Ягдовский В. Д. Статистическая термодинамика в физической химии. 2-е изд. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2005.
9. Мюллер-Кириштен Х. Основы современной статистической физики. Учебное пособие. — Долгопрудный: ИД Интеллект, 2016.

Глава V

1. Бенсон С. Основы химической кинетики. — М.: Мир, 1964.
2. Березин И. В., Клесов А. А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976.
3. Варфоломеев С. Д., Гуревич К. Г. Биокинетика. — М.: ФАИР-ПРЕСС, 1999.
4. Горшков В. И., Кузнецов И. А. Основы физической химии. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.
5. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. — М.: Мир, 1978.
6. Еремин Е. Н. Основы химической кинетики. — М.: Высшая школа, 1976.
7. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. — М.: Мир, 1968.
8. Керридж Д., Типтон К. Биохимическая логика. — М.: Мир, 1974.
9. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. — М.: Наука, 1975.
10. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1961.
11. Практическая химическая кинетика / под ред. Мельникова М. Я. — М.: Изд-во Моск. ун-та, СПб: Изд-во Санкт-Петерб. ун-та, 2006.
12. Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции. — М.: Мир, 1975.
13. Романовский Б. В. Основы катализа. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014.
14. Романовский Б. В. Основы химической кинетики. — М.: Экзамен, 2006.
15. Тиного И., Зауэр К., Вэнг Дж., Паглиси Дж. Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках. — М.: Техносфера, 2005. Гл. 7.
16. Семиохин И. А., Страхов Б. В., Осипов А. И. Кинетика химических реакций. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1995.

17. Уманский С. Я. Теория элементарных химических реакций. — Долгопрудный: ИД Интеллект, 2009.
18. Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. — М.: Мир, 1980.
19. Эйринг Г., Лип С. Г., Лип С. М. Основы химической кинетики. — М.: Мир, 1983.
20. Эткинс П. Физическая химия. — М.: Мир, 1980. Т. 2, гл. 26, 27.

Глава VI

1. Агеев Е. П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. — М.: Эдиториал УРСС, 2001.
2. Баблюяц А. Молекулы, динамика и жизнь. Введение в самоорганизацию материи. — М.: Мир, 1990.
3. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. — М.: Мир, 1990; М.: Эдиториал УРСС, 2003.
4. Николис Дж. Динамика иерархических систем. — М.: Мир, 1989.
5. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. — М.: Мир, 2002.
6. Шустер Г. Детерминированный хаос. — М.: Мир, 1988.
7. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. 2-е изд. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009.

Предметный указатель

- Автокатализ** 265
Адиабатический процесс 25
Адиабаты уравнение 24
Адсорбат 138
Адсорбент 138
Адсорбции
— изобара 141
— изостера 144
— изотерма 141
— — БЭТ 142
— — *Ленгмюра* 142, 221, 285
— статистическая термодинамика 220
— теплота 139
— энтальпия 139
— — изостерическая 144
Адсорбция
— многослойная 142
— монослойная 141
— физическая 139
— хемосорбция 138
Аккумуляторы 177
Активация ферментативных реакций 161
(ч. 2)
Активированного комплекса теория 306
Активированный комплекс 308
Активность
— коэффициент 68, 69
— методы определения 78
— системы сравнения 71, 72
— средняя ионная 155
— электролита 156
Активных столкновений теория 297
Ансамбль статистический 184
— большой канонический 190
— канонический 189
— микроканонический 188
Аррениуса уравнение
— в кинетике 242
— для электропроводности 165
Аттрактор(ы)
— *Лоренца* 333
— странные 333
Бертоло уравнение 18
Бинодаль 15, 16
Бистабильность 332
Бифуркационная диаграмма 332
Бифуркация 332
Бойля температура 17
Больцмана
— константа 45, 198
— распределение 193, 194
— формула 45, 198
Ван-дер-Ваальса
— уравнение 14
— уравнение обобщенное 119
Вант-Гоффа
— правило 241
— уравнение 78
Вариантность системы 12
Вириальное уравнение состояния 17, 18
— статистический вывод 219
Вириальные коэффициенты 17
Внутренняя энергия 22
Водородный показатель (рН) 179
Вращательная постоянная 207
Время релаксации 9, 234, 256
Второй закон термодинамики 36
Вырожденность уровней энергии 196, 203
Гальванические элементы
— концентрационные 172

— определение термодинамических характеристик 178
Гамильтониан 183
Гармонический осциллятор 208
Генри закон 60
Гесса закон 31, 32
— следствия 33, 34
Гиббса
— парадокс 47
— правило фаз 89
— уравнение фундаментальное 38, 49
Гиббса–Гельмгольца уравнение 51, 55
Гиббса–Дюгема уравнение 39, 63
Граничный экстремум 91

Давление

— насыщенного пара 14, 60
— осмотическое 115
— парциальное 60
— перехода 302
Дебаевский (ая) радиус (длина) 159
Дельта-функция Дирака 188
Диаграмма(ы)
— бифуркационная 332
— Розебома 102
— состояний системы 91
Дистектика 107
Дитеричи уравнение 18
Диффузионный потенциал 173
Диффузия
— внутренняя 280
— внешняя 280

Естественные переменные 38

Жесткий ротатор 207

Закон(ы)

— Амага 60
— Вант-Гоффа 294
— Генри 60
— Гесса 31, 32
— Гротгуса–Дрепера 292
— Дальтона 60
— действующих масс (кинетика) 229
— действующих масс (равновесие) 126
— Кольрауша 165
— Коновалова 109
— кратных отношений 41
— Ламберта–Бера 294
— разведения Оствальда 154, 165
— Рауля 60

— соответственных состояний 20
— — статистический вывод 215
— Стокса 167
— термодинамики
— — второй 10, 36
— — нулевой 10
— — первый 9, 10, 22
— — третий 10, 44
— фотохимии 292
— Эйнштейна–Штарка 292
Замороженные виды движения 205, 209, 211

Ингибирование ферментативных реакций 276–280

— бесконкурентное 280
— конкурентное 276
— неконкурентное 278
— смешанное 278

Ингибиторы 265, 276

Индукционный период 258

Интегральные свойства относительные 70

Интермедиат 223

Ионная атмосфера 157

Ионная сила 156

Катализ

— гетерогенный 265, 280
— гомогенный 265, 269
— общий кислотный и основной 271
— специфический кислотный и основной 270
— ферментативный 273

Квазиравновесное приближение 263

Квазистационарное приближение 262

Квантовое управление фотохимическими реакциями 323

Квантовый выход 292

Кинетика химическая 222–323

— обратная задача 232
— основные понятия 222
— прямая задача 231
— реакций целого порядка 232
— сложных реакций 249
— ферментативных реакций 273
— фотохимических реакций 286

Кинетическая кривая 228

Кинетический изотопный эффект

— первичный 313

— вторичный 313

Кинетическое уравнение 229

Кирхгофа уравнение 34

- Клаузиуса* неравенство 37
Клаузиуса постулат 36
Клаузиуса уравнение 96
Клаузиуса–Клапейрона уравнение 97
Колебательная релаксация 291
Коллигативные свойства 78
Комплекс активированный 308
Компоненты системы 7, 89
Конверсия
— внутренняя 291
— интеркомбинационная 291
Кондуктометрия 170
Константа(ы)
— адсорбционного равновесия 142
— *Больцмана* 45, 198
— *Генри* 60
— диссоциации 154, 165
— диффузии 280
— ингибирования 278
— *Михаэлиса* 274
— — эффективная 278
— равновесия 123
— — K_p , K_x , K_c , K_f , K_a 125
— — в присутствии катализатора 129
— — зависимость от давления 128
— — зависимость от природы растворителя 129
— — зависимость от температуры 126
— скорости 229
— субстратная 273
Контроль
— кинетический 254
— термодинамический 254
Конфигурационный интеграл 214
Концентрация, виды 59
Координата реакции 308
Корреляционные соотношения *Брэнстеда* 271
Коэффициент(ы)
— активности неэлектролитов 69, 78
— активности электролитов 154
— — средний ионный 156
— вириальные 17
— изотонический 154
— калорические 24, 26
— летучести 67
— однократного разделения 118
— *Онсагера* феноменологические 328
— осмотический 115
— поверхностного натяжения 24, 137
— поглощения (экстинкции) 294
— термические 20
Критерий устойчивости 53
Критическая температура 15
Критическая точка 15, 106
Критический объем 15
Критическое давление 15
Лайнуивера–Берка координаты 275
Лежандра преобразования 48, 148
Летучесть (фугитивность) 66
Ликвидус 104, 112
Лимитирующая стадия 253
Логистическое отображение 330
Локальное равновесие 324
Локальные макроскопические величины 324
Максвелла
— построение 14
— распределение 191
— соотношения 39, 43, 51
Массовая доля 59
Межмолекулярные потенциалы 216
Метод(ы)
— абсолютных концентраций (полного содержания) 139, 141
— *Гитторфа* 167
— движущейся границы 167
— избытков *Гиббса* 139
— квазистационарных концентраций 257
— определения прядка реакции
— — *Вант-Гоффа* 241
— — изолирования *Оствальда* 238
— — *Оствальда–Нойеса* 240
— — понижения порядка 238
— определения энергии активации 242, 245
— электродвижущих сил 145, 172
— ячеек *Больцмана* 193
Механизм реакции 223
Множитель стерический 300
Модель(и)
— *Лотки–Вольтерры* 189 (ч. 2)
— растворов
— — групповые 77
— — локального состава 75
— — полиномиальные 73
— «хищник–жертва» 189 (ч. 2)
— *Шлегля* 192 (ч. 2)
Молекулярность реакции 224
Мольная доля 59
Моляльность 59
— средняя ионная 156
Молярность 59
Мономолекулярные реакции 224, 301
Некомпенсированная теплота 38

- Неравенство *Клаузиуса* 37
Неравновесная термодинамика 324
Нернста формула 175
Нулевой закон термодинамики 10
- Обобщенная плотность потока** 326
Обобщенные координаты 7
Обобщенные силы 7
Обобщенные термодинамические силы 325
Оператор химической реакции 31
Оптическая плотность 294
Осмоз 114
Основной постулат
— классической статистической механики 185, 186
— термодинамики 9, 10
— химической кинетики 229
Остаточная энтропия 198
Относительное интегральное мольное свойство 70
- Парадокс Гиббса** 47
Параметры
— внутренние 6
— интенсивные 6
— стабильности 68
— термодинамические 6
— управляющие 296
— экстенсивные 6
Парные потенциалы 215
Парциальное давление 60
Парциальные мольные величины 61
— особенности 61
— относительные 70
Первый закон термодинамики 9, 10, 22
Переменные
— внешние 6
— внутренние 6
— естественные 6
— интенсивные 6
— приведенные 20
— термодинамические 6
— экстенсивные 6
Переходное состояние 224
Период
— индукционный 258
— полупревращения 235
— полураспада 234
Плавление
— инконгруэнтное 106
— конгруэнтное 106
Поверхностное натяжение 137
Поверхность потенциальной энергии 306
Подвижность иона
— абсолютная 166
— предельная 166
Показатель однородности 39, 61
Полиморфизм 99
Порядок реакции
— методы определения 238
— общий 229
— по веществу 229
Постоянная
— *Больцмана* 45, 198
— криоскопическая 78
— универсальная газовая 12
— эбулиоскопическая 78, 116
Построение *Максвелла* 14
Постулат
— классической статистической механики основной 185, 186
— *Клаузиуса* 36
— *Планка* 44
— равной априорной вероятности термодинамики основной 188
— химической кинетики основной 229
Потенциал(ы)
— диффузионный 173
— межмолекулярные 216
— парные 215
— полный 136
— термодинамические 48
— химический 23
— электродные 174
Потенциометрия 178
Потерянная работа 38, 325
Потоки
— векторные 328
— вынужденные 327
— самопроизвольные 326
— скалярные 328
— тензорные 328
Правило
— *Вальдена–Писаржевского* 168
— *Вант-Гоффа* 241
— *Дюлонга–Пти* 29
— ионной силы 156
— *Лютера* 175
— *Неймана–Копна* 29
— рычага 15, 110
— смещения 81
— *Трутона* 98
— фаз *Гиббса* 89
Преобразования *Лежандра* 48, 148
Приближение
— квазиравновесное 263

- квазистационарное 262
- среднего поля 219
- Принцип
 - детального равновесия 248
 - Гиббса–Кюри 137
 - Ле Шателье–Брауна 127, 131
 - лимитирующей стадии 253, 262
 - независимости химических реакций 229
 - структурного соответствия 268, 269
 - энергетического соответствия 268
- Прицельный параметр 298
- Производство энтропии 325
- Пропускание 294
- Процесс(ы)
 - квазистатистические 8
 - необратимые 8
 - неравновесные 8
 - несамопроизвольные 8
 - обратимые 8
 - перекрестные 327
 - равновесные 8
 - самопроизвольные 8
 - фотофизические 291
 - фотохимические 291
- Псевдопорядок реакции 231
- Путь минимальной энергии 308
- Работа 22**
 - в различных процессах 25
 - максимальная 50
 - механическая 23
 - полезная 24
 - потерянная 38
 - разные виды 23
 - расширения 24
 - сжатия 24
 - «химическая» 23
- Равновесие
 - вековое 259
 - локальное 324
 - переходное 258
 - фазовое 40, 92, 95, 102
 - химическое 41, 122
- Радиус ионной атмосферы 159
- Радиусы стоксовские 168
- Распределение
 - Больцмана 193, 194
 - Максвелла 191
 - по энергии 189
- Растворы 59
 - атермальные 74
 - идеальные 60, 66, 67, 70, 74
 - квазирегулярные 74
 - уровень отсчета свойств 71
- Рауля закон 60
- Реакция(и)
 - Белоусова–Жаботинского 192 (ч. 2)
 - бимолекулярные 225
 - в открытой системе 237
 - второго порядка 235
 - координата 308
 - механизм 223
 - мономолекулярные 224, 301
 - нулевого порядка 232
 - обратимые 249
 - параллельные 252
 - первого порядка 233
 - последовательные 256
 - сложные 223
 - тримолекулярные 225
 - фотохимические 286
 - элементарные 223, 224
- Релаксация 9
- Ряд Маргулеса 73
- Самоорганизация 331**
- Сечение
 - столкновения 299
 - химической реакции 300
- Система(ы)
 - вариантность 12
 - гетерогенная 88
 - гомогенная 88
 - закрытая 6
 - изолированная 6
 - нарушение симметрии 332
 - открытая 6
 - отсчета свойств растворов
 - асимметричная 72, 80
 - симметричная 71, 79
 - Пуанкаре 191 (ч. 2)
 - сильно неравновесные 329
 - термодинамическая 6
- Скобки Пуассона 187
- Скорость(и)
 - возникновения энтропии локальная 326
 - константа 229
 - химической реакции 225
 - в потоке 227
 - зависимость от температуры 241
 - определение 225
 - по веществу 226
 - средняя 226
- Солевой мостик 173
- Солевой эффект
 - вторичный 273

- первичный 273
- Солидус 104
- Соотношение(я)
 - *Брёнстеда* корреляционные 271
 - взаимности *Онсагера* 328
 - *де Донде* 326
 - *Максвелла* 39, 43, 51
- Составляющие системы 7, 89
- Состояние термодинамической системы
 - метастабильное 7, 15
 - неравновесное (неустойчивое, лабильное) 7, 90
 - равновесное 7
 - стационарное 7
 - устойчивое (стабильное) 7, 83
- Спинодаль 15, 16
- Средняя ионная активность 155
- Средняя ионная молярность 156
- Стандартная ЭДС 175
- Стандартная энергия *Гиббса* 56
- Стандартная энтальпия 32
- Стандартная энтропия 47
- Стандартные состояния 30
- Стандартные условия 30
- Стандартные электродные потенциалы 175
- Стандартный водородный электрод 174
- Стандартный тепловой эффект 32
- Статистическая сумма 205
- Статистическая термодинамика 181
 - адсорбции 220
- Статистический интеграл 200
- Статистический расчет
 - констант равновесия 213
 - термодинамических свойств 209
- Стационарные состояния 7
 - устойчивость 332
- Степень
 - диссоциации 154
 - заполнения поверхности 141
 - превращения 130
 - свободы 89
- Стерический множитель 300
- Стоксовский радиус 168
- Столкновений частота 300
- Столкновения сечение 298
- Сумма(ы) по состояниям 200
 - активированного комплекса 313
 - вращательная 207
 - идеальных газов 206
 - колебательная 208
 - молекулярная 206
 - поступательная 207
 - реальных газов 214
 - свойства 201
 - связь с термодинамическими функциями 202
 - электронная 209
 - ядерная 209
- Суперкислоты 271
- Схема
 - *Линдемана* 301
 - *Франка* 192 (ч. 2)
- Температура 10
 - *Бойля* 17
 - критическая 15
 - приведенная 20
 - эффективная вращательная 208
 - эффективная колебательная 208
- Теорема
 - *Глансдорфа–Пригожина* 329
 - *Карно–Клаузиуса* 36
 - *Лиувилля* 186
 - о равномерном распределении энергии по степеням свободы 27, 205
 - о соответственных состояниях 20, 215
 - *Эйлера* об однородных функциях 39
- Теория
 - активированного комплекса (ТАК) 306
 - — статистический подход 310
 - — термодинамический подход 315
 - активных столкновений (ТАС) 297
 - *Дебая–Хюккеля* 156
 - *Дебая–Хюккеля–Онсагера* 168
 - переходного состояния 306
 - РРК 305
 - РРКМ 305
 - химической кинетики 297
- Тепловой эффект химической реакции 31
- Теплоемкость 26
 - аддитивность 29
 - газов, жидкостей, твердых тел 28
 - групповые вклады 29
 - зависимость от температуры 28
 - изобарная 26
 - изохорная 26
 - интерполяционные формулы 28
 - истинная 26
 - средняя 26
- Теплота 22, 24
 - адсорбции 138, 144
 - изобарного расширения 26
 - изотермического расширения 26
 - изотермического сжатия 26
 - изохорного сжатия 26
 - *Клаузиуса* 38

— некомпенсированная 38
 — химической реакции 31
 Термодинамика неравновесная 324
 Термодинамическая вероятность 45, 193
 Термодинамические модели фаз 73
 Термодинамические параметры 6
 Термодинамические переменные 6
 Термодинамические потенциалы 48
 Термодинамические процессы 8
 Термодинамические свойства 6
 Термодинамические функции 8
 Термодинамической системы состояние 7
 Термодиффузия 327
 Термоосмос 327
 Термохимия 22
 Топливные элементы 178
 Третий закон термодинамики 10, 44
 Трутона правило 98

Управляющие параметры 296

Уравнение(я)
 — адиабаты 24
 — Антуана 97
 — Арановича 142
 — Аррениуса (кинетики) 242
 — Аррениуса (электропроводность) 165
 — Бертло 18
 — Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) 142
 — Ван-дер-Ваальса 14, 220
 — Ван-дер-Ваальса обобщенное 119
 — Вант-Гоффа 78
 — вириальное 17
 — Гиббса фундаментальное 38, 49
 — Гиббса–Гельмгольца 51, 55
 — Гиббса–Дюгема 39, 63
 — Гюнтельберга 160
 — движения Гамильтона 183
 — Дебая–Хюккеля–Онсагера 170
 — Дитеричи 18
 — изобары реакции 127
 — изостеры адсорбции 144
 — изотермы реакции 124
 — изохоры реакции 127
 — кинетическое 229
 — Кирхгофа 34
 — Клаузиуса 96
 — Клаузиуса–Клапейрона 97
 — Лиувилля–фон Неймана 197
 — Михаэлиса–Ментен 274
 — Млодзиевского 108
 — непрерывности 227
 — Пенга–Робинсона 16
 — Планка–Ван Лаара 122

— Планка–Гендерсона 173
 — Редлиха–Квонга 16
 — состояния 11
 — — идеального газа 12
 — — калорические 12
 — — конденсированной фазы 21
 — — реальных газов 13
 — — статистический вывод 214
 — Смолуховского 285
 — — термические 12
 — Томсона 138
 — Траутца–Льюиса 300
 — Фрейндлиха 142
 — Харнеда и Оуэна 161
 — Шредера 112
 — Штерна–Фольмера 296
 — Эйринга 312
 — Эренфеста 100

Условия термодинамической устойчивости 13

Условия фазового равновесия

— общие 40
 — частные 40, 41, 43

Фаза 89

Фазовая траектория 184
 Фазовое пространство 183
 Фазовые диаграммы 91
 Фазовые переходы 46
 — второго рода 100, 150
 — первого рода 99, 149
 Фазовые равновесия
 — в двухкомпонентных системах 102
 — в однокомпонентных системах 95
 Фазовый объем 183
 Фазовый портрет 253
 Фактор сжимаемости 13, 20
 Флуктуации термодинамических величин 204
 Флуоресценция 291
 Формула
 — Больцмана 45, 198
 — Закура–Тетроде 210
 — Лапласа 115
 — Нернста 175
 — Пойнтинга 98
 — Рутгерса 150
 Формульная матрица системы 42
 Фосфоресценция 292
 Фотохимические и фотофизические процессы
 — вторичные 293
 — первичные 291

Функция(и)

- диссипации 325
- кислотности *Гаммета* 271
- *Майера* 217
- образования 71
- распределения 185
- смещения 71
- стабильности 83
- термодинамические
- — перехода 9
- — состояния 8
- характеристические 38, 48

Характеристические функции 38, 48**Хемосорбция 138****Химическая динамика 318****Химическая кинетика 222**

- задачи 222
- — обратная 232
- — прямая 231
- теории 297

Химическая переменная 42**Химический потенциал 23, 65****Химическое равновесие 41, 122****Химическое сродство 43****Химической реакции оператор 31****Цилиндр столкновений 298****Частота оборотов (TOF) 266, 274****Число**

- оборотов (TON) 267
- переноса иона 166
- степеней свободы системы 89

Экстремумы

- граничный 91
- двухсторонний 92
- Электродвижущая сила (ЭДС) 172**
- стандартная 175
- температурный коэффициент 179

Электродные потенциалы 174

- стандартные 175

Электрод(ы)

- амальгамный 176
- водородный 177
- второго рода 176
- газовые 177
- ионоселективные 180
- каломельный 177
- окислительно-восстановительные 177
- первого рода 176

- стандартный водородный 174

- стеклянный 179

- хингидронный 179

- хлорсеребряный 176

Электролитическая диссоциация 154**Электролиты**

- сильные 154

- слабые 154

Электропроводность

- молярная 163

- удельная 163

- эквивалентная 164

Электрохимические цепи

- без переноса 173

- концентрационные 172

- правильно разомкнутые 172

- с переносом 173

Элементарный объем 324**Энергетическая поверхность 183****Энергия**

- активации 242

- — аррениусовская 246

- — истинная 308

- методы определения 242, 245

- — опытная 246

- — ТАК 318

- — ТАС 301

- — экспериментальное определение 245, 246

- *Гельмгольца* 49

- — расчет изменения в различных процессах 55

- — реакции 57

- — связь с максимальной работой 50

- *Гиббса* 49

- — избыточная 71, 73

- — приведенная 58

- — расчет изменения в различных процессах 55

- — реакции 57, 123

- — связь с максимальной полезной работой 50

- — стандартная 56, 124

- системы внутренняя 10

Энтальпия 25, 49

- адсорбции (изостерическая) 139, 144

- активации 318

- высокотемпературная составляющая 28

- образования 32

- растворения (дифференциальная, интегральная) 33

- реакции 32

- сгорания 32

- стандартная 32
- Энтропия 36
 - абсолютная 44
 - активации 315
 - определение 36
 - остаточная 198
 - производство 325
 - расчет изменения для различных процессов 44
 - скорость возникновения локальная 326
 - смещения 47
 - стандартная 47
 - статистическое определение 45
 - химической реакции 47
- Эргодность 185
- Эстафетный механизм проводимости 167
- Эффект
 - Вина 170
 - Дебая–Фалькенхагена 170
 - Зеебека 327
 - магнитострикции 148
 - Мейснера 148
 - Пельтье 327
 - релаксационный 169
 - солевой 273
 - увлечения одних обобщенных координат другими 326
 - электрофоретический 169
- Ячейки Бенара 331

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к пятому изданию	3
Глава I. Основы химической термодинамики	5
§ 1. Основные понятия термодинамики	6
§ 2. Уравнения состояния	11
§ 3. Первый закон термодинамики. Термохимия	22
§ 4. Второй закон термодинамики. Энтропия	36
§ 5. Термодинамические потенциалы	48
Глава II. Приложения химической термодинамики	59
§ 6. Термодинамика растворов неэлектролитов	59
§ 7. Гетерогенные (фазовые) равновесия. Однокомпонентные системы	88
§ 8. Гетерогенные (фазовые) равновесия. Двухкомпонентные системы	102
§ 9. Химическое равновесие	122
§ 10. Расчеты равновесий при наличии дополнительных видов работы	136
Глава III. Электрохимия	154
§ 11. Термодинамика растворов электролитов	154
§ 12. Электропроводность растворов электролитов	163
§ 13. Электрохимические цепи	172
Глава IV. Статистическая термодинамика	181
§ 14. Основные понятия и постулаты статистической термодинамики	181
§ 15. Общие соотношения между статистическими и термодинамическими функциями	197
§ 16. Статистическая термодинамика идеальных и реальных систем	206
Глава V. Химическая кинетика	222
§ 17. Основные понятия химической кинетики	222
§ 18. Кинетика реакций целого порядка	232
§ 19. Методы определения порядка реакции	238
§ 20. Влияние температуры на скорость химических реакций	241
§ 21. Кинетика сложных реакций	249
§ 22. Приближенные методы химической кинетики	261
§ 23. Катализ	265
§ 24. Кинетика реакций в конденсированной фазе	283

§ 25. Фотохимические реакции	290
§ 26. Теория активных столкновений	298
§ 27. Теория активированного комплекса	306
§ 28. Химическая динамика	318
 Глава VI. Элементы неравновесной термодинамики	 324
§ 29. Линейная неравновесная термодинамика	324
§ 30. Сильно неравновесные системы	329
Литература	335
Предметный указатель	338

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программ Adobe Reader версии не ниже 11-й либо Adobe Digital Editions версии не ниже 4.5 для платформ Windows, Mac OS, Android и iOS; экран 10"

Учебное электронное издание

Серия: «Учебник для высшей школы»

ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебник

В двух частях

Часть первая

ТЕОРИЯ

Ведущий редактор канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*

Редактор канд. хим. наук *Е. Э. Григорьева*

Художественный редактор *Н. А. Новак*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Оригинал-макет подготовлен *А. А. Садовским* в пакете \LaTeX 2 ϵ

Подписано к использованию 22.01.19.

Формат 145×225 мм

Издательство «Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>



Еремин Вадим Владимирович, профессор, доктор физико-математических наук, лауреат премии Президента РФ в области образования. Научные интересы: динамика биохимических процессов, спектроскопия временного разрешения, фемтохимия.



Каргов Сергей Игоревич, профессор, доктор химических наук. Научные интересы: физическая химия водных растворов полиэлектролитов.



Успенская Ирина Александровна, профессор, доктор химических наук. Научные интересы: экспериментальные и расчетные методы химической термодинамики, теоретическое материаловедение.



Кузьменко Николай Егорович, профессор, доктор физико-математических наук, лауреат премии Президента РФ в области образования. Научные интересы: молекулярная спектроскопия, внутримолекулярная динамика.



Лунин Валерий Васильевич, академик РАН, профессор, доктор химических наук, лауреат премии Президента РФ в области образования. Научные интересы: физическая химия поверхности, катализ, физика и химия озона.