

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ

ОБРАЗОВАНИЕ

В. Н. Казин, Е. М. Плисс,  
А. И. Русаков

# Физическая химия

2-е издание



**Юрайт**  
ПЛАТОНОВ  
biblio-online.ru

**В. Н. Казин, Е. М. Плисс, А. И. Русаков**

# **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ  
ДЛЯ АКАДЕМИЧЕСКОГО БАКАЛАВРИАТА**

**2-е издание, исправленное и дополненное**

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования  
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся  
по естественнонаучным направлениям*

*Допущено Учебно-методическим Советом по биологии  
Учебно-методического объединения по классическому университетскому  
образованию в качестве учебного пособия для студентов  
высших учебных заведений, обучающихся по направлению «Биология»,  
специальности «Биология» и другим биологическим специальностям*

**Книга доступна в электронной библиотеке [biblio-online.ru](http://biblio-online.ru),  
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

**Москва ■ Юрайт ■ 2019**

УДК 544(075.8)

ББК 24.5я73

K14

**Авторы:**

**Казин Вячеслав Николаевич** — профессор, доктор химических наук, профессор кафедры общей и физической химии факультета биологии и экологии Ярославского государственного университета имени П. Г. Демидова;

**Плисс Евгений Моисеевич** — профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой общей и физической химии факультета биологии и экологии Ярославского государственного университета имени П. Г. Демидова;

**Русаков Александр Ильич** — профессор, доктор химических наук, ректор Ярославского государственного университета имени П. Г. Демидова.

**Рецензенты:**

**Касаикина О. Т.** — профессор, доктор химических наук, профессор кафедры коллоидной химии химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова;

**Улитин М. В.** — профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии факультета неорганической химии и технологии Ивановского государственного химико-технологического университета.

**Казин, В. Н.**

K14 Физическая химия : учебное пособие для академического бакалавриата / В. Н. Казин, Е. М. Плисс, А. И. Русаков. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2019. — 182 с. — (Бакалавр. Академический курс). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-11119-4

В учебном пособии изложены основные разделы физической химии: газовые законы, химическая термодинамика, химическое и фазовое равновесие, растворы, электрохимия, химическая кинетика и катализ. Материал иллюстрируется справочными данными, графиками и примерами. Показана тесная связь физической химии с другими дисциплинами, изучаемыми студентами биологических специальностей.

В конце каждой главы приведены примеры решения задач и варианты задач для самостоятельной работы. В электронной библиотечной системе издательства по каждой главе даны контрольно-тестовые задания, которые можно пройти в интерактивном режиме.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Для студентов, обучающихся по специальностям «Биология», «Экология» и направлению «Экология и природопользование» (дисциплина «Физическая химия», блок ЕН), очной и заочной форм обучения.

УДК 544(075.8)

ББК 24.5я73



Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

© Казин В. Н., Плисс Е. М., Русаков А. И., 2011

© Казин В. Н., Плисс Е. М., Русаков А. И., 2019,  
с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2019

ISBN 978-5-534-11119-4

# Оглавление

<b>Предисловие .....</b>	<b>7</b>
<b>Глава 1. Газы.....</b>	<b>10</b>
1.1. Общие понятия об агрегатных состояниях вещества .....	10
1.2. Газовые законы.....	11
1.3. Газовые смеси. Законы для идеальных газовых смесей.....	15
1.4. Реальные газы.....	17
<i>Примеры решения задач.....</i>	<i>18</i>
<i>Задачи для самостоятельного решения.....</i>	<i>19</i>
<b>Глава 2. Первый закон термодинамики. Термохимия .....</b>	<b>20</b>
2.1. Основные понятия и определения.....	20
2.2. Первое начало термодинамики .....	22
2.2.1. Первое начало термодинамики для круговых процессов.....	22
2.2.2. Первое начало термодинамики для некруговых процессов.....	22
2.2.3. Первое начало термодинамики для бесконечно малого изменения системы .....	24
2.2.4. Применение первого начала термодинамики к отдельным процессам.....	24
2.2.5. Первое начало термодинамики и биологические процессы .....	26
2.3. Работа расширения идеального газа .....	27
2.4. Термохимия .....	28
2.4.1. Закон Гесса. Следствия из закона Гесса.....	29
2.4.2. Стандартный тепловой эффект .....	30
2.4.3. Влияние температуры на тепловой эффект химической реакции. Уравнения Кирхгофа.....	31
<i>Примеры решения задач.....</i>	<i>33</i>
<i>Задачи для самостоятельного решения.....</i>	<i>34</i>
<b>Глава 3. Второй закон термодинамики. Характеристические функции и термодинамические потенциалы.....</b>	<b>36</b>
3.1. Равновесные и неравновесные процессы .....	37
3.2. Обратимые и необратимые процессы .....	38
3.3. Формулировки второго начала термодинамики .....	39
3.4. Энтропия .....	41
3.5. Статическая природа второго начала термодинамики .....	42
3.6. Характеристические функции и термодинамические потенциалы .....	45
3.6.1. Энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал) ..	45



3.6.2. Объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики. Максимальная и максимальная полезная работа .....	46
3.6.3. Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) .....	47
3.6.4. Энергии Гельмгольца и Гиббса как критерий самопроизвольности процессов и равновесия .....	48
3.6.5. Способы расчета изменения энергии Гиббса .....	50
3.7. Химическое сродство. Принцип Бертло и его несостоятельность .....	51
3.8. Уравнение Гиббса — Гельмгольца .....	51
3.9. Химический потенциал .....	52
3.10. Химическое равновесие. Константа равновесия и способы ее выражения .....	54
3.10.1. Уравнение изотермы химической реакции .....	56
3.10.2. Уравнения изобары и изохоры .....	57
3.10.3. Равновесие в реальных системах. Понятие о летучести и активности .....	58
3.11. Второй закон термодинамики и биологические процессы .....	59
3.12. Фазовое равновесие в однокомпонентных системах .....	61
3.12.1. Условия равновесия фаз .....	62
3.12.2. Однокомпонентные системы .....	63
3.12.3. Фазовая диаграмма однокомпонентной системы .....	63
3.12.4. Равновесие чистого вещества в двух фазах однокомпонентной системы. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса .....	64
<i>Примеры решения задач</i> .....	65
<i>Задачи для самостоятельного решения</i> .....	67
<b>Глава 4. Растворы</b> .....	<b>70</b>
4.1. Давление насыщенного пара над раствором. Закон Рауля .....	70
4.2. Реальные растворы .....	73
4.3. Состав пара растворов. Законы Коновалова .....	74
4.4. Диаграмма «состав — давление пара» .....	75
4.5. Диаграмма «состав — температура кипения» .....	77
4.6. Дистилляция и ректификация .....	78
4.7. Давление насыщенного пара в системах с ограниченной взаимной растворимостью компонентов. Перегонка с водяным паром .....	81
4.8. Растворимость газов в жидкостях. Закон Генри .....	82
4.9. Закон распределения Нернста. Экстракция из растворов .....	83
4.10. Температура замерзания разбавленных растворов .....	85
4.11. Температура кипения разбавленных растворов .....	86
4.12. Криоскопия и эбулиоскопия .....	87
4.13. Осмос. Осмотическое давление .....	88
4.14. Коллигативные свойства растворов .....	90
<i>Примеры решения задач</i> .....	90
<i>Задачи для самостоятельного решения</i> .....	91
<b>Глава 5. Электрохимия. Растворы электролитов</b> .....	<b>93</b>
5.1. Проводники электрического тока .....	93

5.2. Основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса .....	94
5.3. Причины и механизм электролитической диссоциации .....	96
5.4. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель.....	98
5.5. Буферные растворы.....	99
5.6. Растворы сильных электролитов .....	102
5.7. Понятие об активностях и коэффициентах активности в теории сильных электролитов.....	104
5.8. Ионная сила растворов .....	105
5.9. Скорость движения ионов .....	107
5.10. Числа переноса .....	107
5.11. Электропроводность растворов электролитов.....	108
5.11.1. Удельная электропроводность .....	109
5.11.2. Молярная электропроводность .....	111
5.12. Подвижность ионов. Закон Кольрауша .....	112
5.13. Вычисление степени диссоциации и константы диссоциации через электропроводность. Коэффициент электропроводности .....	113
5.14. Кондуктометрия. Кондуктометрическое титрование.....	114
<i>Примеры решения задач.....</i>	117
<i>Задачи для самостоятельного решения.....</i>	118
<b>Глава 6. Электродные процессы и электродвижущие силы .....</b>	<b>120</b>
6.1. Гальванический элемент.....	120
6.1.1. Возникновение скачка потенциала на границе «металл — раствор соли» .....	122
6.1.2. Причины возникновения диффузионного скачка потенциала....	123
6.2. Обратимые и необратимые цепи.....	125
6.3. Связь между химической и электрической энергиями .....	125
6.4. Электродный потенциал .....	126
6.5. Классификация электродов .....	128
6.6. Водородный электрод.....	129
6.7. Электроды сравнения.....	130
6.8. Окислительно-восстановительные электроды (редокс-электроды)....	131
6.9. Классификация гальванических элементов.....	134
6.10. Потенциометрия. Потенциометрическое титрование.....	135
<i>Примеры решения задач.....</i>	140
<i>Задачи для самостоятельного решения.....</i>	141
<b>Глава 7. Химическая кинетика и катализ.....</b>	<b>143</b>
7.1. Скорость химической реакции .....	143
7.2. Кинетическая классификация химических реакций .....	144
7.3. Формулировка закона действия масс .....	147
7.4. Реакции различных порядков .....	149
7.5. Методы определения порядка реакции .....	151
7.6. Константа скорости химической реакции.....	153
7.7. Уравнение Аррениуса. Энергия активации .....	154

7.8. Сложные реакции.....	156
7.8.1. Обратимые (равновесные) реакции.....	156
7.8.2. Параллельные реакции.....	157
7.8.3. Конкурирующие реакции.....	157
7.8.4. Последовательные реакции.....	157
7.8.5. Квазистационарные концентрации.....	158
7.8.6. Сопряженные реакции.....	158
7.8.7. Цепные реакции.....	159
7.9. Теории химической кинетики.....	161
7.9.1. Теория активных соударений.....	162
7.9.2. Теория активированного комплекса (переходного состояния, или абсолютных скоростей реакций).....	164
7.10. Кинетика реакций в растворах.....	166
7.10.1. Применение теории активированного комплекса к кинетике реакций в растворах.....	166
7.10.2. Влияние среды на скорость гомолитических реакций.....	167
7.10.3. Влияние среды на скорость гетеролитических реакций.....	168
7.11. Введение в фотохимию.....	168
7.11.1. Фотохимические реакции.....	168
7.11.2. Законы фотохимии.....	170
7.12. Основы катализа.....	171
7.12.1. Особенности катализаторов.....	171
7.12.2. Типы катализа.....	173
Примеры решения задач.....	175
Задачи для самостоятельного решения.....	176
<b>Рекомендуемая литература.....</b>	<b>178</b>
<b>Новые издания по дисциплине «Физическая химии» и смежным дисциплинам.....</b>	<b>180</b>

# Предисловие

Цель настоящей книги состоит в том, чтобы дать доступное введение в современную физическую химию для студентов, получающих образование по основным химическим дисциплинам на химических, биологических или экологических специальностях и направлениях подготовки университетов.

Химия — центральная наука о природе, материалах и их функционировании, об основах жизни всего самовоспроизводящегося мира. Любой живой организм — это гигантский химический реактор, в котором протекают миллионы согласованных химических реакций. Молекулярная биология, молекулярная генетика и генная инженерия, биотехнология, мышление и интеллект — все это химия. И единой универсальной связкой этих наук и является физическая химия. Подготовка специалистов — химиков, биологов и экологов — предполагает освоение физико-химической идеологии и методологии и умение применять их для решения многочисленных задач в различных сферах науки и техники. Компетентностный подход в этой сфере включает следующие базовые принципы.

1. Способность использовать полученные знания фундаментальных разделов химии при решении профессиональных задач.

2. Владение навыками проведения химического эксперимента, основными синтетическими и аналитическими методами получения и исследования химических веществ и реакций.

3. Способность использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности.

4. Владение системой фундаментальных химических понятий.

5. Способность применять основные естественнонаучные законы и закономерности развития химической науки при анализе полученных результатов.

6. Обладание способностью использовать экологическую грамотность и базовые знания в области физики, химии, наук о Земле и биологии в жизненных ситуациях; прогнозировать последствия своей профессиональной деятельности, нести ответственность за свои решения.

В результате изучения данного пособия студенты должны:

**знать**

- основы физико-химического анализа;
- основные направления и методы физической химии;
- основные понятия и законы химической термодинамики,



- основные понятия и закономерности электрохимии;
- основные понятия и закономерности химической кинетики и катализа;
- основные свойства растворов и процессы, протекающие в растворах;

#### **уметь**

- пользоваться основными приемами и методами физико-химических измерений;
- рассчитывать термодинамические функции состояния системы, тепловые эффекты химических процессов;
- рассчитывать константы равновесия, равновесные концентрации реагентов, равновесный выход продуктов реакции;
- определять физико-химические параметры растворов и предсказывать поведение растворов;

#### **владеть**

- навыками расчета основных физико-химических параметров;
- методами кондуктометрического и потенциометрического титрования;
- методами определения порядка и скорости химических реакций;
- навыками интерпретации рассчитанных значений термодинамических функций с целью прогнозирования возможности осуществления и направления протекания химических процессов.

Формирование этих компетенций — основная задача преподавателей соответствующих курсов. При этом приходится констатировать, что студентам довольно сложно освоить весьма непростой и объемный материал. Одна из основных причин сложившейся ситуации состоит в том, что физико-математическая подготовка обучающихся на химических, биологических или экологических специальностях и направлениях подготовки университетов не всегда достаточна, ввиду ограниченности отводимых на эти курсы часов. В результате возникают проблемы с освоением насыщенных физикой и математикой специальных курсов физической химии. К такому выводу авторов привел многолетний опыт чтения лекций для химических и биологических специальностей университетов по основным и специализированным курсам физической химии и физико-химическим основам биологических процессов.

Приведенные соображения и определили структуру настоящего учебного пособия. Мы постарались избежать излишней «математизации» курса, при этом дать представление об основных разделах физической химии.

Авторы не ставили себе целью написать всеобъемлющее учебное пособие по рассматриваемым проблемам; для этого имеются соответствующие учебники по физической химии, теории строения и квантовой химии, химической кинетике и т. п. Наш курс носит вводный характер, и, думаем, послужит студентам неким ориентиром в море физико-химической информации. Именно поэтому в данном пособии ряд разделов физической химии дается в кратком изложении. Недостающие

сведения студенты всегда могут найти в учебниках и монографиях. Для этого пособие снабжено списком рекомендуемой литературы и адресами соответствующих веб-сайтов и электронных библиотек. Кроме этого, в конце каждой главы приведены примеры типовых решений задач, а также задачи для самостоятельного решения. В электронной библиотечной системе издательства, выпустившего данную книгу, по каждой главе даны контрольно-тестовые задания, которые можно пройти в интерактивном режиме.

Надеемся, что данное пособие не только будет полезно студентам, но и вызовет интерес у аспирантов, научных работников, специализирующихся в областях физической химии, а также у школьных преподавателей химии и биологии.

# Глава 1

## ГАЗЫ

### 1.1. Общие понятия об агрегатных состояниях вещества

*Агрегатное состояние* — состояние вещества, характеризующееся определенными качественными свойствами: способностью или неспособностью сохранять объем и форму, наличием или отсутствием дальнего и ближнего порядка и др.

Изменение агрегатного состояния сопровождается скачкообразным изменением свободной энергии, энтропии, плотности и других основных физических свойств. Агрегатное состояние — результат фазового перехода.

В современной физике выделяют следующие агрегатные состояния: твердое тело, жидкость, газ, плазма.

**Газы.** Большинство газов — ковалентные соединения или простые вещества. Наиболее характерными свойствами газов являются их сжимаемость и способность расширяться. Газы не имеют собственной формы и собственного объема, они расширяются до тех пор, пока не заполняют равномерно весь сосуд, куда их поместили. Газы способны смешиваться друг с другом в любых отношениях. Газы — беспорядочно движущиеся в пространстве и слабо взаимодействующие молекулы.

**Жидкости.** В жидком состоянии могут находиться металлические, ионные и ковалентные соединения (пример: ртуть, разбавленная соляная кислота, бензол). Подобно газам, жидкости не имеют определенной формы. Сжимаемость жидкостей очень мала. Жидкое состояние характеризуется большой энергией взаимодействия молекул и значительно меньшим свободным пробегом.

**Твердые вещества.** В твердом состоянии, как и в жидком, могут находиться металлические, ионные или ковалентные соединения. Они образованы частицами, которые совершают колебательные движения около положений равновесия в узлах кристаллической решетки. Твердые тела отличаются от жидкостей и газов наличием собственной формы и определенного объема.

**Плазма** — полностью или частично ионизированный газ. Плазма состоит из положительных ионов и несвязанных электронов. Она существует, например, в верхних слоях атмосферы Земли. Свыше 99 % вещества во всей Вселенной существует в виде плазмы.

Понятие агрегатного состояния достаточно условно: существуют аморфные тела, сохраняющие структуру жидкости и обладающие небольшой текучестью; высокоэластичные состояния некоторых полимеров, представляющие собой нечто среднее между стеклообразным и жидким состоянием, жидкие кристаллы и др. Также существуют плавные переходы между некоторыми агрегатными состояниями. В то же время стоит отметить наличие нескольких различных состояний твердых тел, например графит, алмаз и уголь, относящиеся к одному агрегатному состоянию. Для описания различных состояний в физике чаще используется более широкое понятие *фазы*.

## 1.2. Газовые законы

**Газовые законы** — это математические соотношения между температурой, давлением и объемом газов.

Начнем с обсуждения единиц измерения температуры, давления и объема.

**Температура ( $T$ ).** В научных исследованиях используются две шкалы измерения температур. Абсолютная шкала температур, которую предложил У. Кельвин в 1848 г., использует в качестве единицы измерения кельвин (К). В любой абсолютной шкале измерения существуют только положительные значения, а ноль в такой шкале означает полное отсутствие измеряемой величины. В абсолютной шкале температур точка 0 К называется абсолютным нулем. Температурная шкала Цельсия не является абсолютной шкалой, так как в ней допустимы отрицательные значения температуры. В международной системе единиц СИ единицей температуры является кельвин. Эта единица используется во всех вычислениях с участием температуры. Перевод температуры из шкалы Цельсия в абсолютную шкалу требует добавления к первой численной величине 273,15.

**Давление ( $p$ ).** В системе СИ единицей давления является паскаль (Па), который определяется как давление, создаваемое силой в один ньютон, действующей перпендикулярно к поверхности площадью в 1 м<sup>2</sup>:

$$1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2.$$

В качестве единиц измерения давления часто используются атмосфера (атм), миллиметры ртутного столба (мм рт. ст. или мм Hg).

Давление, равное 1 атм, создает земная атмосфера на уровне моря при температуре 0 °С, поддерживая столбик ртути высотой 760 мм:

$$1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па};$$

$$1 \text{ мм рт. ст.} = 133,322 \text{ Па}.$$

При измерении низких давлений часто пользуются единицей, которая называется «торр» (по имени итальянского математика и физика



Э. Торричелли). В 1643 г. Торричелли установил, что атмосферное давление определяет высоту, до которой жидкость поднимается в трубке, перевернутой над тарелкой с той же жидкостью. Это привело к созданию барометра.

**Объем ( $V$ ).** В системе СИ единицей объема является кубический метр ( $\text{м}^3$ ), а производными единицами  $\text{дм}^3$  и  $\text{см}^3$ :

$$1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ дм}^3, 1 \text{ дм}^3 = 10^3 \text{ см}^3.$$

Также используется литр (мера емкости; русское обозначение — л; международное —  $L$  или  $l$ ) — внесистемная метрическая единица измерения объема и вместимости, равная  $1 \text{ дм}^3$ .

**Стандартные (нормальные) температура и давление.** Известно, что объем газа зависит от его температуры и давления. Поэтому, сравнивая объемы газов, необходимо уравнивать их температуру и давление. Принято указывать объем газа и другие физические свойства при определенных условиях — стандартных температуре и давлении.

Стандартной температурой считается  $273 \text{ К}$  ( $0^\circ \text{C}$ ), а стандартным давлением до 1984 г. считалось значение  $101325 \text{ Па}$  (т. е.  $1 \text{ атм}$ , или  $760 \text{ мм рт. ст.}$ ). Однако в настоящее время принято считать стандартным давлением  $100 \text{ кПа}$ .

**Закон Бойля — Мариотта.** Количественное соотношение между объемом и давлением газа впервые установил Роберт Бойль в 1662 г. (Э. Мариотт установил этот закон в 1667 г.): *при постоянной температуре объем газа обратно пропорционален его давлению.*

Этот закон применим к любому фиксированному количеству газа. Как ясно из рис. 1.1, его графическое представление может быть разным.

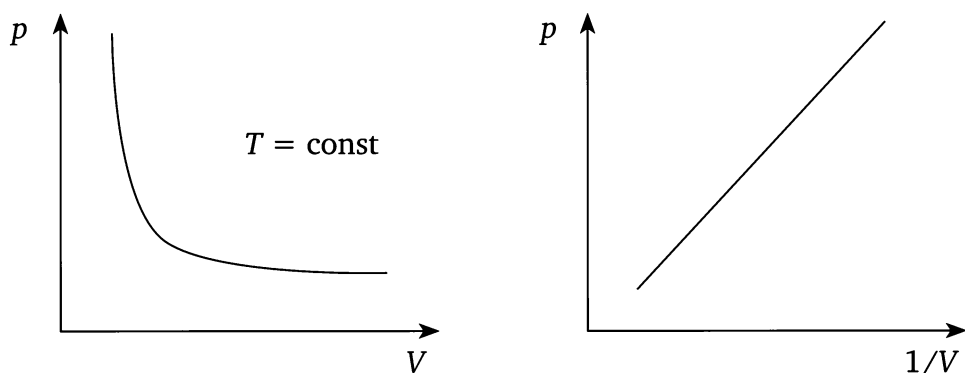


Рис. 1.1. Графические формы представления закона Бойля — Мариотта

Математически это записывается так:  $V \propto 1/p$ . Следовательно,  $pV = \text{const}$ . Однако обычно закон Бойля — Мариотта записывают в виде

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2.$$

Такая запись позволяет, например, зная исходный объем газа  $V_1$  и его давление  $p_1$ , вычислить давление  $p_2$  в новом объеме  $V_2$ .

**Закон Гей-Люссака (закон Шарля).** В 1787 г. Э.-Г. Шарль показал, что при постоянном давлении объем газа изменяется пропорционально его температуре.

Эта зависимость представлена в графической форме на рис. 1.2, из которого ясно, что объем газа линейно связан с его температурой. В математической форме эта зависимость выражается так:  $V \propto T$ .

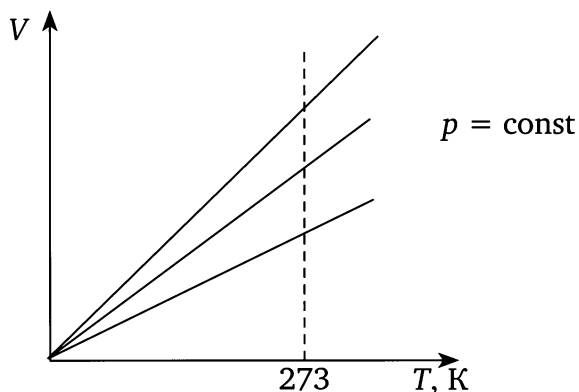


Рис. 1.2. Графическая форма представления закона Гей-Люссака (Шарля)

Однако закон Шарля чаще записывают в виде

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}.$$

Закон Шарля усовершенствовал Ж. Гей-Люссак, который в 1802 г. установил, что объем газа при изменении его температуры на  $1^\circ\text{C}$  изменяется на  $1/273$  часть того объема, который он занимал при  $0^\circ\text{C}$ . Отсюда следует, что, если взять произвольный объем любого газа при  $0^\circ\text{C}$ , и при постоянном давлении уменьшить его температуру на  $273^\circ\text{C}$ , то конечный объем окажется равным нулю. Это соответствует температуре  $-273^\circ\text{C}$ , или  $0\text{ K}$ . Такая температура называется *абсолютным нулем*. Абсолютный нуль, строго говоря, недостижим. Однако в лабораторных условиях удастся достичь температур, отличающихся от абсолютного нуля всего на  $0,001\text{ K}$ . При таких температурах беспорядочные движения молекул, практически, прекращаются. Это приводит к появлению удивительных свойств. Например, металлы, охлажденные до температур, близких к абсолютному нулю, почти полностью утрачивают электрическое сопротивление и становятся сверхпроводящими.

В 1987 г. обнаружены вещества (керамика, спеченная из оксидов лантаноидных элементов, бария и меди), которые становятся сверхпроводящими при сравнительно высоких температурах, порядка  $100\text{ K}$  ( $-173^\circ\text{C}$ ).

**Объединенный газовый закон. Уравнение Менделеева — Клапейрона.** Объединяя закон Бойля — Мариотта и Гей-Люссака, можно получить следующее уравнение (это математическое выражение объединенного газового закона):

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}, \text{ или } \frac{pV}{T} = \text{const.}$$

Точное значение постоянной в правой части этого уравнения зависит от количества газа. Если количество газа  $n = 1$  моль, то соответствующая постоянная обозначается буквой  $R$  и называется «газовая постоянная»:

$$\frac{pV_m}{T} = R,$$

$V_m$  — объем одного моля.

Для  $n$  молей газа получается уравнение

$$\frac{pV}{T} = nR, \text{ или } pV = nRT.$$

В такой форме объединенный газовый закон называется *уравнением состояния идеального газа*. Уравнение состояния — это уравнение, связывающее между собой параметры состояния газа (давление, объем и температуру).

**Идеальный газ** — газ, который при любых температурах и давлениях полностью подчиняется уравнению состояния идеального газа (простым газовым законам).

Это гипотетический (воображаемый) газ. Понятие об идеальных газах введено для того, чтобы иметь возможность сравнивать свойства реальных газов друг с другом. Реальные газы хорошо подчиняются уравнению состояния идеального газа при низких давлениях ( $p \rightarrow 0$ ) и высоких температурах.

Идеальный газ обладает следующими свойствами: объем молекул газа бесконечно мал; молекулы между собой не взаимодействуют (при столкновении ведут себя как упругие шары).

**Закон Авогадро.** В 1811 г. итальянский физик и химик А. Авогадро выдвинул гипотезу, которая впоследствии получила название закона Авогадро: *в равных объемах различных газов при одинаковой температуре и одинаковом давлении содержится одинаковое число молекул.*

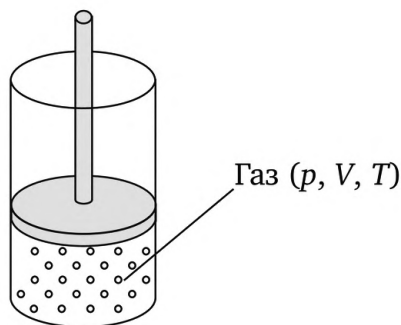
Число молекул в одном моле любого газа равно  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> (постоянная Авогадро). Поскольку один моль любого газа всегда содержит одинаковое число молекул, можно сформулировать **следствие из закона Авогадро**: *один моль любого газа всегда занимает один и тот же объем.*

Эта величина называется молярным объемом. При нормальных условиях  $V_m = 22,4$  дм<sup>3</sup>. В системе СИ  $V_m = 2,24 \cdot 10^{-2}$  м<sup>3</sup>/моль.

**Газовая постоянная.** Если  $n = 1$  моль, то  $pV_m = RT$ , где  $V_m$  — молярный объем.

Это уравнение читается так: произведение давления на объем пропорционально абсолютной температуре.

Легко установить связь газовой постоянной с работой расширения идеальных газов. Имеем цилиндр, поршень (силы трения не учитываем), под которым находится 1 моль идеального газа (рис. 1.3).



**Рис. 1.3. Устройство для пояснения связи газовой постоянной с работой расширения идеальных газов**

Повысим температуру на  $\Delta T$  и запишем уравнение состояния идеального газа для двух случаев:

$$pV_m = RT, \quad (1.1)$$

$$p(V_m + \Delta V) = R(T + \Delta T),$$

где  $\Delta V$  — изменение объема.

Вычитаем первое уравнение из второго, получаем:

$$p\Delta V = R\Delta T.$$

Произведение давления на изменение объема есть работа, совершаемая системой (из гидродинамики). Если  $\Delta T = 1$ , то  $A = R$ .

Физический смысл газовой постоянной  $R$ : *газовая постоянная равна работе расширения одного моля идеального газа в результате нагревания на  $1^\circ$  при постоянном давлении (изобарическое расширение).*

Численное значение  $R$  зависит от того, в каких единицах выражать величины, входящие в уравнение состояния идеального газа. Как рассчитать  $R$ ? Из (1.1) получаем

$$R = \frac{pV_m}{T} = \frac{1 \cdot 22,4}{1 \cdot 273,15} = 0,082 \text{ [атм} \cdot \text{л} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}\text{]}.$$

В системе СИ:  $R = 8,314 \text{ [Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}\text{]}.$

Часто употребляется внесистемная единица количества теплоты (энергии) — калория. *Калория* — количество тепла, которое необходимо, чтобы нагреть один грамм воды на один градус Цельсия:

$$1 \text{ кал} = 4,187 \text{ Дж, т. е. } R = 8,314 / 4,187 = 1,987 \text{ [кал} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}\text{]}.$$

### 1.3. Газовые смеси.

#### Законы для идеальных газовых смесей

В газовых смесях каждый газ ведет себя независимо от поведения остальных газов, входящих в состав смеси.



**Закон Дальтона** (закон аддитивности парциальных давлений): общее давление газовой смеси равняется сумме парциальных давлений компонентов газовой смеси:

$$P_{\text{общ}} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_k = \sum_{j=1}^k p_j.$$

**Парциальным давлением компонента газовой смеси** называется давление, которое производил бы этот компонент в отсутствие остальных, находясь в том же количестве, в том же объеме и при той же температуре, как и в смеси.

**Закон Амага** (закон аддитивности парциальных объемов): общий объем газовой смеси равен сумме парциальных объемов компонентов:

$$V_{\text{общ}} = V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_k = \sum_{j=1}^k V_j.$$

**Парциальным объемом компонента газовой смеси** называется объем, который занимал бы этот компонент в отсутствие остальных, находясь в том же количестве, под тем же давлением и при той же температуре, как и в смеси.

**Следствия из закона Дальтона и Амага.** Имеем газовую смесь:

$$p_1 V = n_1 RT, p_2 V = n_2 RT, \dots, p_k V = n_k RT,$$

отсюда

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{n_1 RT}{V}, p_2 = \frac{n_2 RT}{V}, \dots, p_k = \frac{n_k RT}{V}, \\ p_{\text{общ}} &= \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \dots + \frac{n_k RT}{V} = \frac{RT}{V} (n_1 + n_2 + \dots + n_k), \\ p_{\text{общ}} &= \sum_{j=1}^k n_j \frac{RT}{V}. \end{aligned}$$

Найдем отношение:

$$\frac{p_i}{p_{\text{общ}}} = \frac{n_i \frac{RT}{V}}{\sum_{j=1}^k n_j \cdot \frac{RT}{V}} = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^k n_j} = N_i,$$

где  $N_i$  — мольная доля компонента « $i$ ».

Отношение числа молей данного компонента к общему числу молей компонентов смеси называется **мольной долей данного компонента**.

Сумма мольных долей всех компонентов равна 1. Получаем:

$$p_i = N_i \cdot p_{\text{общ}}.$$

**Следствие из закона Дальтона:** парциальное давление компонента газовой смеси равно произведению мольной доли этого компонента на общее давление газовой смеси.

**Следствие из закона Амага:** парциальный объем компонента газовой смеси равен произведению мольной доли этого компонента на общий объем газовой смеси:

$$V_i = N_i \cdot V_{\text{общ.}}$$

## 1.4. Реальные газы

Реальные газы не подчиняются строго уравнению состояния идеального газа. Отклонения увеличиваются с повышением давления и уменьшением температуры. Отклонения их свойств от свойств идеального газа обнаруживаются, если построить график зависимости величины  $pV/(nRT)$  от давления  $p$ . Для идеального газа такой график представляет собой прямую линию, параллельную оси давлений (рис. 1.4).

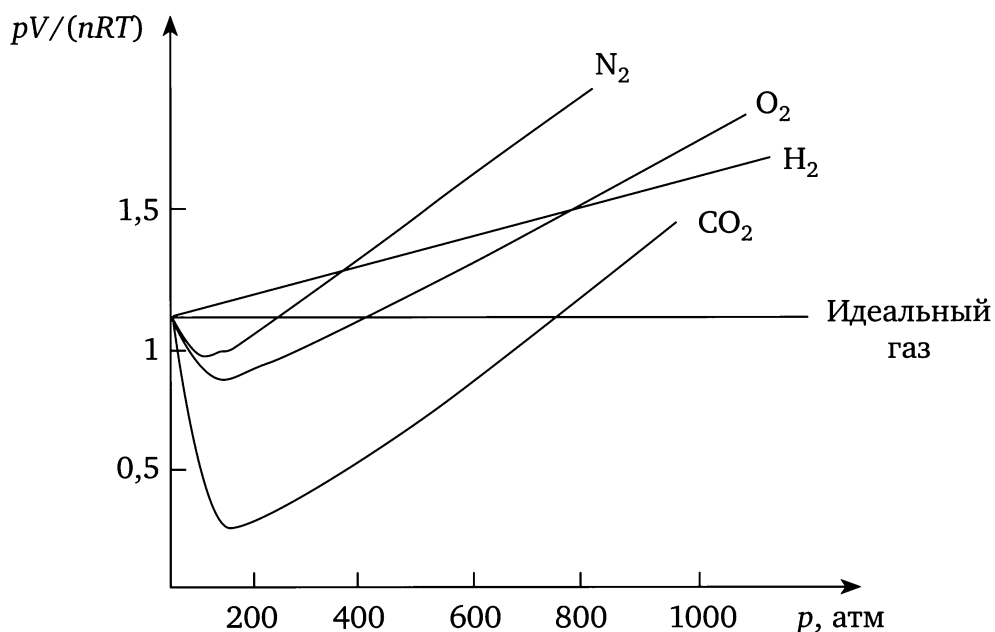


Рис. 1.4. Отклонения свойств реальных газов от свойств идеального газа при 273 К

Степень отклонения от свойств идеального газа и характер этого отклонения зависят от природы конкретного реального газа, давления и температуры. Следует отметить, что отклонения становятся более выраженными при высоких давлениях и низких температурах. Для многоатомных газов ( $CO_2$ ) отклонение возрастает. Отклонения свойств реальных газов от свойств идеального газа объясняются наличием сил притяжения между молекулами газа и наличием определенного собственного объема у каждой молекулы газа. Отступлений нет при предельных условиях, т. е. при  $p \rightarrow 0$ .

Предложено несколько сот уравнений состояния реальных газов. Наибольшее распространение вследствие простоты и физической обоснованности получило уравнение Я.-Д. Ван-дер-Ваальса. В 1873 г. Ван-дер-Ваальс усовершенствовал уравнение состояния идеального газа

с учетом отклонений от него свойств реальных газов. Для одного моля реального газа уравнение имеет вид

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT,$$

где член  $a/V^2$  учитывает внутреннее давление и характеризует степень межмолекулярного взаимодействия;  $b$  — постоянная, которая учитывает собственный объем молекул, она не равна собственному объему, а равна приблизительно учетверенному объему.

Для  $n$  молей реального газа имеем

$$(p + an^2/V^2)(V - nb) = nRT.$$

Коэффициенты  $a$  и  $b$  зависят от природы газа, т. е. уравнение не является универсальным, так как для каждого газа существуют свои значения постоянных  $a$  и  $b$ .

## Примеры решения задач

**Задача 1.** Пары органического вещества массой 1,17 г при 423 К и  $1,00 \cdot 10^5$  Па занимают объем 0,447 л. Вычислите молярную массу соединения.

*Решение.* Молярную массу вещества вычисляем из уравнения

$$n = pV/(RT) = m/M,$$

где  $m$  — масса вещества;  $M$  — молярная масса вещества:

$$M = \frac{8,314 \cdot 423 \cdot 1,17}{1,00 \cdot 10^5 \cdot 0,447 \cdot 10^{-3}} = 92 \text{ г/моль}.$$

**Задача 2.** Через ацетон при постоянном давлении  $0,974 \cdot 10^5$  Па и 293 К был пропущен сухой воздух объемом 2,93 л, при этом масса ацетона уменьшилась на 2,2 г. Определите давление насыщенного пара ацетона при этой температуре.

*Решение.* Определяем количества веществ ацетона и воздуха:

$$n_{\text{ац}} = m_{\text{ац}}/M_{\text{ац}} = 2,2/58 = 0,038 \text{ моль},$$

$$n_{\text{возд}} = \frac{PV}{RT} = \frac{0,974 \cdot 10^5 \cdot 2,93 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 293} = 0,117 \text{ моль}.$$

Рассчитываем молярную долю ацетона в газовой смеси, а затем парциальное давление ацетона по уравнению Дальтона:

$$N_{\text{ац}} = \frac{n_{\text{ац}}}{n_{\text{ац}} + n_{\text{возд}}} = \frac{0,038}{0,038 + 0,117} = 0,245 \text{ моль},$$

$$P_{\text{ац}} = PN_{\text{ац}} = 0,974 \cdot 10^5 \cdot 0,245 = 2,38 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

## Задачи для самостоятельного решения

1. Приведите к нормальным условиям газ, занимающий при 373 К и  $p = 3,0 \cdot 10^2$  Па объем 27 л.

2. Определите молекулярную массу вещества, если плотность его пара при 373 К и  $1,013 \cdot 10^5$  Па равна 2,55 г/л.

3. Какое количество диоксида углерода при  $5,066 \cdot 10^5$  Па и 323 К занимает одинаковый объем с 1 г гелия при  $1,013 \cdot 10^4$  Па и 273,15 К? Чему равны плотности этих газов?

4. Температура азота, находящегося в стальном баллоне под давлением 12,5 МПа, равна 20 °С. Предельное давление, которое выдерживает баллон, 20,3 МПа. При какой температуре давление азота достигнет предельного значения?

5. Сосуд наполнен смесью кислорода и азота. При каком соотношении парциальных давлений массы обоих газов будут одинаковы?

6. Для газовой смеси массового состава (%):  $\text{Cl}_2$  — 67;  $\text{Br}_2$  — 28;  $\text{O}_2$  — 5, вычислите: 1) объемный состав; 2) парциальные давления компонентов; 3) объем 1 кг смеси. Общее давление  $1,013 \cdot 10^5$  Па, температура 373 К.

7. Рассчитайте давление, под которым находятся 32 г кислорода в объеме 0,6 л при температуре 20 °С, используя: а) уравнение Менделеева — Клапейрона, б) уравнение Ван-дер-Ваальса. Поясните различие между двумя результатами.

8. Какое количество  $\text{CO}_2$  может вместить стальной сосуд объемом  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  при температуре 473 К и давлении 162,1 МПа? Расчет проведите через коэффициент сжимаемости.

9. Вычислите по уравнению Ван-дер-Ваальса температуру, при которой объем 1 кг метана станет равным 0,1  $\text{м}^3$  при 2,026 МПа.

10. Вычислите с использованием коэффициента сжимаемости объем 1 кг хлора при 450 К и давлении 80 МПа.



## Глава 2

# ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ.

## ТЕРМОХИМИЯ

Химическая термодинамика изучает законы, описывающие обмен энергией между изучаемой системой и внешней средой, в частности превращение тепловой энергии в другие формы энергий. В основе ее лежат два закона: первое и второе начала термодинамики. В химической термодинамике нет параметра времени, поэтому она не дает ответа, как скоро наступает данное состояние. Химическая термодинамика рассматривает три основных вопроса:

- 1) составление тепловых балансов тех или иных химических процессов;
- 2) расчет фазового равновесия;
- 3) расчет химического равновесия.

Она позволяет, не прибегая к опыту, решать следующие задачи:

- 1) определить условия, при которых данный процесс становится возможным;
- 2) выяснить, каким путем можно устранить или вообще избежать протекания побочных процессов;
- 3) найти оптимальные условия (температуру, давление, концентрации реагирующих веществ) процесса;
- 4) выяснить направление и предел протекания процесса.

### 2.1. Основные понятия и определения

**Система** — это тело или совокупность тел, обособляемых нами от окружающего мира или среды для рассмотрения (реактор, клетка, организм и т. д.).

Различают системы трех типов: изолированные, открытые и закрытые.

Если вне системы нет тел, с которыми она взаимодействует (нет обмена веществом и энергией,  $V = \text{const}$ ), то такая система называется **изолированной**. Изолированная система — это только идеализация.

Состояния массы и энергии для различных типов систем приведены в табл. 2.1.

Состояния массы и энергии для различных типов систем

Система	Масса	Энергия
Изолированная	Не изменяется	Не изменяется
Закрытая	Не изменяется	Изменяется
Открытая	Изменяется	Изменяется

Если система состоит из одной фазы, то система **гомогенная**, из нескольких фаз — **гетерогенная**.

Если состояние системы не изменяется в течение длительного времени и эта неизменность не обусловлена никакими внешними признаками, то это означает, что *система находится в равновесии*.

Состояние системы характеризуется совокупностью интенсивных и экстенсивных свойств, называемых *термодинамическими параметрами состояния*, или *функциями состояния системы*.

**Интенсивными** называются свойства, численные значения которых не пропорциональны массе (давление, температура, потенциал, мольный или удельный объем, концентрация, работа, поверхностное натяжение и др.).

**Экстенсивными** называются свойства, численные значения которых пропорциональны массе (внутренняя энергия, энтальпия, объем, энтропия, теплоемкость, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца и др.).

Изменение свойств системы, связанное с изменением хотя бы одного термодинамического параметра, называется **термодинамическим процессом**.

Будем рассматривать следующие термодинамические процессы:

- 1) изотермический ( $T = \text{const}$ );
- 2) изобарный ( $p = \text{const}$ );
- 3) изохорный ( $V = \text{const}$ );
- 4) адиабатический ( $\Delta Q = 0$ , без теплообмена).

Взаимодействие системы с окружающей средой связано с теплопередачей и совершением работы. Необходимо отметить, что *теплота, как и работа, есть форма передачи энергии от одного тела к другому, т. е. теплота (и работа) характеризуют процесс, но не состояние систем*.

Термодинамика различает положительную и отрицательную теплоту и работу: **положительная теплота** ( $+Q$ ) — теплота, поглощенная системой; **отрицательная теплота** ( $-Q$ ) — теплота, отданная системой.

Термохимия ( $\bar{Q}$ ): теплота положительная — если она выделяется системой, теплота отрицательная — если она поглощается системой:

$$+Q = -\bar{Q}.$$

**Положительная работа** ( $+A$ ) — работа, совершаемая системой против внешних сил (например, при расширении газа). **Отрицатель-**

**ная работа** ( $-A$ ) — работа, совершаемая внешними силами над системой (при сжатии газа).

## 2.2. Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики является количественным выражением закона сохранения энергии применительно к процессам, связанным с превращениями теплоты и работы. В 1745—1746 гг. первое начало термодинамики сформулировал М. В. Ломоносов, далее оно получило развитие в работах Г. И. Гесса, Д. П. Джоуля и других. Первый закон термодинамики является постулатом (многовековой человеческий опыт).

### 2.2.1. Первое начало термодинамики для круговых процессов

**Круговым процессом** называется такой процесс, при котором изменение любого термодинамического параметра равно нулю.

Если в ряде систем протекают круговые термодинамические процессы и для каждого из них подсчитать баланс теплоты и баланс работы, то, согласно опыту, независимо от характера процесса и природы системы

$$\frac{\sum Q_1}{\sum A_1} = \frac{\sum Q_2}{\sum A_2} = \dots = \text{const, или } \frac{Q}{A} = \text{const.}$$

Если теплоту и работу выразить в одних единицах, то

$$\frac{Q}{A} = 1, Q = A, \text{ или } Q - A = 0.$$

Это математическая формулировка первого закона термодинамики для круговых процессов (установил Джоуль).

Отсюда формулировки первого начала термодинамики:

1. *Невозможно построить такую машину, которая, повторяя произвольное число раз один и тот же процесс, способна была бы увеличивать количество энергии в изолированной системе.*

2. *Вечный двигатель первого рода невозможен, или нельзя совершить работу без затрат энергии.*

Вечный двигатель первого рода — это механизм, который создает работу, не затрачивая энергии.

### 2.2.2. Первое начало термодинамики для некруговых процессов

Представим себе, что система совершает некруговой (незамкнутый) процесс из состояния  $A$  в состояние  $B$  по пути  $I$  и при этом совершает работу  $A_I$  и поглощает теплоту  $Q_I$  (рис. 2.1).

Далее система из состояния  $A$  в состояние  $B$  может перейти по пути  $II$ , совершая работу  $A_{II}$  и поглощая теплоту  $Q_{II}$ . Мы имеем некруговые процессы. Некруговые процессы мы заменим круговыми. Пусть систе-

ма вернется из состояния  $B$  в исходное состояние  $A$  по пути III. При-  
 меним первое начало термодинамики для круговых процессов:  $Q = A$ .

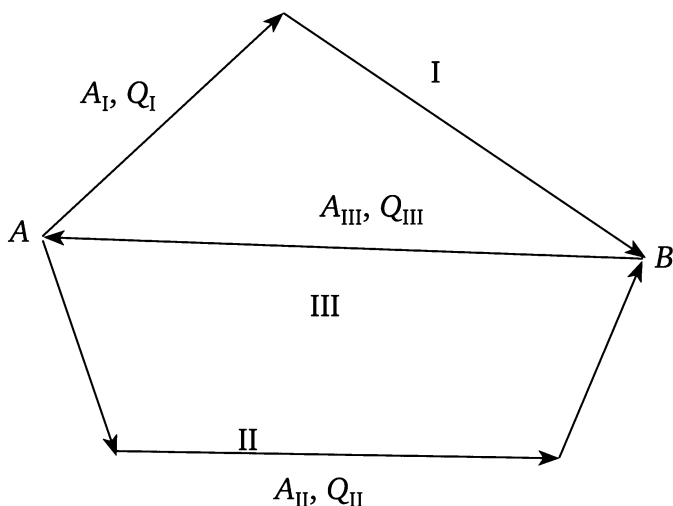


Рис. 2.1. Иллюстрация к первому началу термодинамики для некруговых процессов

Получим:

$$\begin{aligned} Q_I + Q_{III} &= A_I + A_{III} \\ Q_{II} + Q_{III} &= A_{II} + A_{III} \\ \hline Q_I - Q_{II} &= A_I - A_{II}, \end{aligned}$$

или

$$Q_I - A_I = Q_{II} - A_{II} = \text{const.}$$

Разность между теплотой, поглощенной системой, и работой является величиной постоянной и не зависящей от пути протекания процесса. Если какая-то величина не зависит от пути процесса, то эта величина есть *свойство системы (функция состояния системы)*. Это свойство системы называется **внутренней энергией** и обозначается буквой  $U$ . В каждом состоянии система наряду с определенными значениями  $V$ ,  $p$ ,  $T$  и т. д. обладает определенной внутренней энергией  $U$ .

Можно записать:

$$Q - A = \Delta U,$$

где  $\Delta U = U_2 - U_1$ ,  $\Delta$  (дельта) означает конечную разность свойства системы. Мы никогда не знаем абсолютное значение внутренней энергии какой-нибудь системы (нет возможности), но можно определить изменение энергии в том или ином процессе.

Математическая формулировка первого начала термодинамики для некруговых процессов:

$$Q = \Delta U + A.$$

Одна из формулировок первого начала термодинамики: *поглощенная системой теплота расходуется на увеличение внутренней энергии системы и на совершение внешней работы.*

Внутренняя энергия складывается из различных видов энергии: энергия поступательного и вращательного движения молекул, энергия колебательного движения атомов и атомных групп в молекуле, энергия движения электронов, внутриядерная энергия, энергия межмолекулярного взаимодействия и т. д.

Внутренняя энергия в термодинамике совпадает с полной энергией, так как термодинамика рассматривает неподвижные системы в отсутствие внешнего поля. Внутренняя энергия включает кинетическую и потенциальную энергию системы в целом.

**Кинетическая энергия** — это энергия, связанная с движением тела (поступательным, вращательным, колебательным):

$$E_k = mW^2/2,$$

где  $m$  — масса;  $W$  — скорость.

**Потенциальная энергия** — это энергия, запасенная телом (обусловлена электростатическими силами притяжения между частицами и внутри частиц; энергия связи и т. д.):

$$E_{\pi} = q_1 \cdot q_2/r,$$

где  $q_1, q_2$  — заряды частиц;  $r$  — расстояние между ними.

### 2.2.3. Первое начало термодинамики для бесконечно малого изменения системы

Если система испытывает лишь бесконечно малое изменение, то первое начало термодинамики записывают в виде

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

В химической термодинамике рассматривается работа только против сил внутреннего давления (работа расширения):  $\delta A = p dV$ .

Получаем:

$$\delta Q = dU + p dV.$$

Здесь показано различие между функцией состояния системы  $dU$  (функция не зависит от пути процесса, это означает, что бесконечно малое ее изменение является полным дифференциалом  $d$ ) и просто бесконечно малыми количествами теплоты и работы  $\delta Q$  и  $\delta A$  (не являющимися функциями состояния системы, так как  $\delta Q$  и  $\delta A$  зависят от пути процесса).

### 2.2.4. Применение первого начала термодинамики к отдельным процессам

1. *Изохорный процесс*:  $V = \text{const}, dV = 0$ .

Если объем системы в ходе процесса остается постоянным, то работа не совершается, тогда  $dV = 0$ :

$$\delta Q_v = dU, \text{ или } Q_v = \Delta U.$$

$Q_v$  — тепловая энергия процесса, при  $V = \text{const}$  равна изменению внутренней энергии и, следовательно, зависит только от начального и конечного состояний системы, т. е.  $\delta Q$  приобретает в отдельных случаях свойства полного дифференциала (от пути процесса не зависит).

Таким образом, количество поглощенной теплоты при постоянном объеме идет на увеличение внутренней энергии.

2. Изобарный процесс:  $p = \text{const}$ ,  $dp = 0$ .

Проинтегрируем уравнение первого начала термодинамики  $\delta Q = dU + pdV$ , получим

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1), \text{ или } Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1.$$

Группируем слагаемые с одним индексом:

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Так как  $p$  и  $V$  — параметры состояния, а  $U$  — функция состояния, то сумма  $(U + pV)$  является также функцией состояния системы и ее изменение не зависит от пути протекания процесса, а зависит лишь от начального и конечного состояний. Эта функция называется энтальпией и обозначается символом  $H$ :

$$H = U + pV.$$

Теплота, поглощаемая системой при постоянном давлении, равна изменению энтальпии системы:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Если энтальпия продуктов оказывается меньше энтальпии исходных реагентов, т. е.  $\Delta H$  отрицательно, реакцию называют **экзотермической**. Если энтальпия продуктов выше энтальпии реагентов, т. е.  $\Delta H$  положительно, реакция называется **эндотермической**.

Для бесконечно малых величин  $\delta Q_p = dH$ , т. е.  $\delta Q_p$  приобретает свойство полного дифференциала.

3. Адиабатический процесс:  $\delta Q = 0$ , т. е. система находится в адиабатической оболочке, исключающей всякий обмен теплотой с внешней средой. В этом случае

$$P \cdot dV = -dU.$$

Поскольку  $\int pdV = A$ , то

$$A = -U = -(U_1 - U_2) = U_1 - U_2,$$

т. е. работа совершается за счет убыли внутренней энергии системы.

### 2.2.5. Первое начало термодинамики и биологические процессы

Первый закон термодинамики — это закон о сохранении энергии и об эквивалентности работы и теплоты. Работа и теплота представляют собой разные формы энергии и переходят одна в другую. Закон утверждает, что энергию нельзя ни создать заново, ни уничтожить, она лишь переходит из одной формы в другую.

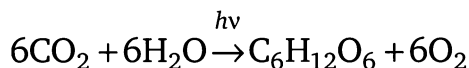
Еще в 1780 г. А. Л. Лавуазье и П. С. Лаплас провели опыт: в ледяной калориметр поместили морскую свинку и следили, как изменяются тепловые эффекты внутри и вне организма. Они совпали.

Изменения в энтальпии, сопровождающие окисление питательных веществ, уже с давних времен привлекали внимание как химиков, так и физиков. Теплота сгорания ( $-\Delta H_c$ ) обычно определяется калориметрически. Так как интерес представляет  $\Delta H$  процесса, при котором продуктами сгорания являются углекислый газ, вода, элементарный азот и сера, нужно вводить поправку на образование оксидов двух последних элементов. В итоге можно получить с очень хорошей точностью  $\Delta H_c$  как для биохимических соединений, так и для многокомпонентных пищевых продуктов. В последние годы определение с помощью микрокалориметра довольно малых значений  $\Delta H$  для различных химических или биохимических реакций стало рутинной процедурой.

Можно ли с чисто термохимической точки зрения рассматривать организм человека или животного как катализатор процессов сгорания пищевых продуктов? Чтобы ответить на этот вопрос, были построены большие калориметры, в которые можно поместить человека или животное. Если человек, находясь в калориметре, не теряет и не прибавляет в весе, то выделяемое им тепло как раз и должно быть равно теплоте сгорания ( $-H_c$ ) пищевых продуктов, превращающихся в  $\text{CO}_2$ , воду и мочевины. Это положение подтвердилось экспериментально, что у нас удивления не вызывает, однако в начале XX столетия, когда такие эксперименты ставились впервые, многие ученые сомневались в применимости первого закона термодинамики к живым организмам.

На практике калориметрические измерения на живых организмах сопряжены с множеством трудностей, связанных с невозможностью точно измерить количество выделившегося тепла, с неопределенностью в количестве запасенных питательных веществ, с необходимостью введения поправок в  $\Delta H_c$  в связи с образованием продуктов обмена. Тем не менее такие измерения энергообмена имеют важное значение для организации питания и медицины. Разработаны косвенные калориметрические методы, позволяющие измерить уровень основного обмена у человека. Основной обмен, как правило, пропорционален площади поверхности тела. Для девушек эта величина составляет в среднем  $\approx 154 \text{ кДж} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ , для юношей  $\approx 172 \text{ кДж} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ .

Применимость первого закона термодинамики при изучении биологических и экологических систем можно показать на примере фотосинтеза:



Листья содержат хлорофилл в виде хлоропластов. Для фотосинтеза используется не более 2 % от падающей на лист солнечной энергии. Она превращается в энергию химических связей сложных молекул органических веществ (упорядоченная энергия). Большая часть солнечной энергией рассеивается в виде тепла. Получающаяся при этом биомасса последовательно переходит от одних организмов к другим (пищевая цепь: растения — травоядные — плотоядные). Такой переход энергии и вещества и описывается первым законом термодинамики.

### 2.3. Работа расширения идеального газа

При расширении газа совершается работа, которую вычисляют по уравнению  $\delta A = p dV$ , или в интегральной форме

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

Интегрирование этого уравнения возможно только для процесса расширения или сжатия газа в условиях, близких к равновесным. Совершаемая при этом работа является наибольшей и называется **максимальной работой**.

Чтобы интегрировать, надо знать зависимость между давлением и объемом, т. е. уравнение состояния газа. Для идеального газа это уравнение Менделеева — Клапейрона:  $pV = nRT$ .

Рассмотрим выражение для максимальной работы расширения идеального газа в различных процессах.

1. *Изобарный процесс,  $p = \text{const}$ .*

Интегрируя уравнение  $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$ , получим:

$$A = p(V_2 - V_1).$$

В уравнении  $pV = RT$ , при  $n = 1$ , заменим  $pV_1$  на  $RT_1$ , а  $pV_2$  на  $RT_2$ , тогда можно записать:

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

2. *Изотермический процесс,  $T = \text{const}$ .*

Выражая из уравнения  $pV = RT$   $p = \frac{RT}{V}$ , получим:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \int_{V_1}^{V_2} d \ln V.$$



После интегрирования имеем:

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Так как при  $T = \text{const}$   $\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}$ , то

$$A = RT \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

3. *Изохорный процесс*,  $V = \text{const}$ .

Имеем  $dV = 0$ , поэтому  $A = 0$ .

4. *Адиабатический процесс*,  $\delta Q = 0$ .

Согласно первому началу термодинамики работа производится за счет уменьшения внутренней энергии (газ охлаждается):

$$Q = \Delta U + p dV, A = -\Delta U.$$

5. *Изобарно-изотермический процесс*,  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ .

В этом случае  $A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$ .

При  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  из уравнения  $pV = nRT$  получим:

$$p\Delta V = \Delta nRT,$$

откуда  $A = \Delta nRT$ , где  $\Delta n$  — приращение числа молей газов в результате реакции.

## 2.4. Термохимия

**Термохимия** — это раздел химической термодинамики, который занимается изучением тепловых эффектов химических реакций, физико-химических процессов и других связанных с ними величин (например, теплоемкости).

Основное понятие в термохимии — понятие теплового эффекта.

Если процесс протекает при постоянном объеме или давлении, при этом температура исходных веществ и продуктов реакции одинакова, то количество теплоты, которое выделяется или поглощается при этом процессе, называется **тепловым эффектом** (при этом принимаем, что соотношение реагентов стехиометрическое и единственной работой, совершаемой системой, является работа расширения).

Тепловой эффект при  $p = \text{const}$  обозначается  $Q_p = \Delta H$ , а при  $V = \text{const}$   $Q_v = \Delta U$ .

Величины  $Q_p$  и  $Q_v$  связаны между собой:

$$Q_p - Q_v = \Delta H - \Delta U = \Delta U + p\Delta V - \Delta U = p\Delta V = \Delta nRT \text{ (для газа)}.$$

Если  $n > 0$ , то  $Q_p > Q_v$ ; если  $n < 0$ , то  $Q_p < Q_v$ ; если  $n = 0$ , то  $Q_p = Q_v$ .

Для биологических процессов  $Q_p = Q_v$ , так как в живых системах тепловые процессы идут без изменения объема системы.

### 2.4.1. Закон Гесса. Следствия из закона Гесса

В 1836 г. Герман Иванович Гесс, профессор Петербургского Института корпуса горных инженеров (с 1866 г. — Горный институт), открыл, а в 1840 г. опубликовал основной закон термодинамики: *тепловой эффект химической реакции не зависит от промежуточных стадий, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы.*

Закон Гесса незаменим для расчета тех тепловых эффектов, которые не могут быть измерены калориметрическим путем (экспериментально). Выводы из закона Гесса:

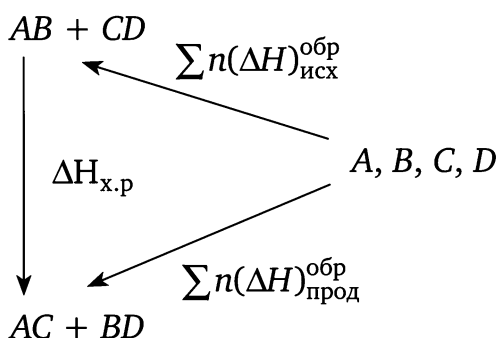
- 1) тепловой эффект образования химического соединения из исходных веществ не зависит от способа, каким это соединение получено;
- 2) тепловой эффект разложения химического соединения до определенных веществ равен и противоположен по знаку тепловому эффекту образования этого соединения из тех же веществ.

Следствия из закона Гесса — это расчет теплового эффекта химической реакции по теплотам образования и сгорания.

**Теплотой образования** данного вещества называется тепловой эффект образования одного моля этого сложного вещества из простых веществ, взятых в устойчивых агрегатных состояниях.

**Теплотой сгорания** называется тепловой эффект окисления одного моля органического соединения в молекулярном кислороде в изобарных условиях с образованием высших оксидов (воды и углекислого газа).

**Первое следствие** (расчет теплового эффекта химической реакции по теплотам образования):



где  $n$  — число молей.

Согласно закону Гесса

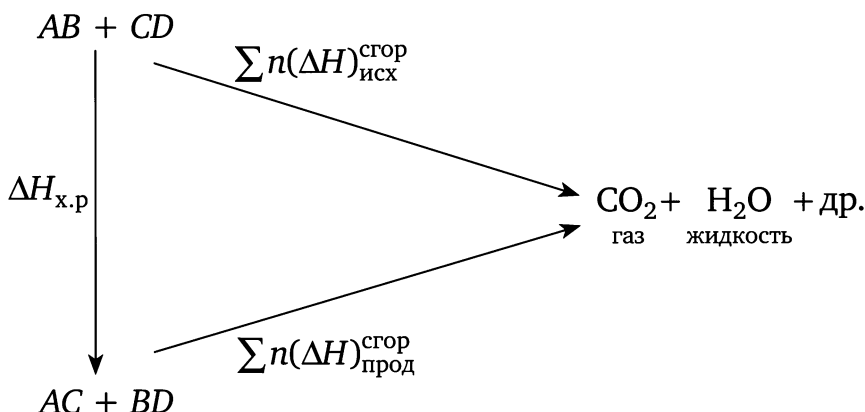
$$\sum n(\Delta H)_{\text{исх}}^{\text{обр}} + \Delta H_{x.p} = \sum n(\Delta H)_{\text{прод}}^{\text{обр}},$$

откуда

$$\Delta H_{x.p} = \sum n(\Delta H)_{\text{прод}}^{\text{обр}} - \sum n(\Delta H)_{\text{исх}}^{\text{обр}}.$$

Словесная формулировка: тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ.

**Второе следствие** (расчет теплового эффекта химической реакции по теплотам сгорания):



По закону Гесса

$$\Delta H_{x.p.} = \sum n(\Delta H)_{\text{исх}}^{\text{сгор}} - \sum n(\Delta H)_{\text{прод}}^{\text{сгор}}.$$

Словесная формулировка: тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции.

#### 2.4.2. Стандартный тепловой эффект

Тепловые эффекты химических реакций зависят от температуры и мало зависят от давления. Обычно тепловые эффекты относят к 25 °С и давлению в 1 атм. Такое состояние называется стандартным, а тепловой эффект — стандартным тепловым эффектом. Обозначается  $\Delta H_{298}^0$ , индекс «0» — признак стандартного состояния. Тепловой эффект выражают в  $\left[ \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right], \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right], \left[ \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \right], \left[ \frac{\text{кал}}{\text{моль}} \right]$ .

К стандартному состоянию применим закон Гесса и его следствия, поэтому можно записать:

$$(\Delta H_{298}^0)_{x.p.} = \sum n(\Delta H_{298}^0)_{\text{прод}}^{\text{обр}} - \sum n(\Delta H_{298}^0)_{\text{исх}}^{\text{обр}},$$

$$(\Delta H_{298}^0)_{x.p.} = \sum n(\Delta H_{298}^0)_{\text{исх}}^{\text{сгор}} - \sum n(\Delta H_{298}^0)_{\text{прод}}^{\text{сгор}},$$

где  $n$  — стехиометрические коэффициенты при формулах этих веществ в уравнении химической реакции, так как стандартные значения приводятся в расчете на 1 моль.

Теплота образования простых веществ в стандартном состоянии равна нулю. Теплота сгорания углекислого газа и воды равна нулю.

**Значение закона Гесса:** расчет тепловых эффектов химических реакций, не определяя экспериментально, позволяет вычислять тепловые эффекты

медленно протекающих реакций, так как экспериментальные определения в таких случаях связаны с большой погрешностью; позволяет вычислять тепловые эффекты реакций, которые практически не осуществимы.

### 2.4.3. Влияние температуры на тепловой эффект химической реакции. Уравнения Кирхгофа

**Теплоемкостью** называется отношение количества теплоты, сообщаемой системе в каком-либо процессе, к собственному изменению температуры:

$$C = \frac{Q}{T}.$$

Теплоемкость может быть удельной, молярной.

**Удельная теплоемкость вещества** — это энергия, необходимая для повышения температуры одного килограмма данного вещества на один кельвин, размерность —  $[\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}]$ .

**Молярная теплоемкость ( $C_m$ )** — это энергия, необходимая для повышения температуры одного моля данного вещества на один кельвин,  $[\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}]$ .

Различают среднюю и истинную теплоемкости:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T} \text{ — средняя теплоемкость,}$$

если  $\Delta T \rightarrow 0$ , то  $C = \frac{\delta Q}{dT}$  — истинная теплоемкость.

Различают теплоемкости при постоянном давлении ( $C_p$ ) и постоянном объеме ( $C_v$ ):

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \frac{dH}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \frac{dU}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v.$$

Теплоемкость при  $V = \text{const}$  ( $C_v$ ) связана с изменением внутренней энергии системы, а  $C_p$  — не только с изменением внутренней энергии, но и с работой против внешних сил.

Поэтому  $C_p > C_v$ :

$$C_p = \frac{dH}{dT} = \frac{d(U + pV)}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(pV)}{dT} = C_v + R.$$

Или для идеальных газов:

$$C_p - C_v = R.$$

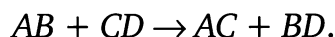
Теплоемкость реальных газов в общем случае зависит от температуры и увеличивается с ростом последней. Опытные значения зависимости теплоемкости от температуры обычно представляют в виде интерполяционных уравнений. Обработывая экспериментальные данные, нашли зависимости:

$$C_p = a + bT + cT^2 \text{ или } C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2},$$

где  $a, b, c, c'$  — эмпирические коэффициенты (эти коэффициенты найдены методом наименьших квадратов), характеризующие зависимость  $C_p$  от температуры, их численные значения приводятся в справочниках;  $a$  — экстраполяционная величина, но не теплоемкость  $C_p$  при абсолютном нуле.

Эти уравнения справедливы для всех агрегатных состояний в интервале 0—2000 °С и при  $p = 5 \div 10$  атм (погрешность равна 1—3 %).

Тепловой эффект химической реакции зависит от температуры и мало зависит от давления. Рассмотрим реакцию при  $p = \text{const}$ :



Тепловой эффект реакции при  $p = \text{const}$  равен изменению энтальпии:

$$\Delta H = H_{\text{прод}} - H_{\text{исх}} = (H_{AC} + H_{BD}) - (H_{AB} + H_{CD}).$$

Для нахождения зависимости  $\Delta H = f(T)$  продифференцируем последнее уравнение:

$$\left[ \frac{d(\Delta H)}{dT} \right]_p = \left[ \left( \frac{dH_{AC}}{dT} \right)_p + \left( \frac{dH_{BD}}{dT} \right)_p \right] - \left[ \left( \frac{dH_{AB}}{dT} \right)_p + \left( \frac{dH_{CD}}{dT} \right)_p \right].$$

Так как  $\left( \frac{dH}{dT} \right)_p = C_p$ , то

$$\left[ \frac{d(\Delta H)}{dT} \right]_p = (C_{p,AC} + C_{p,BD}) - (C_{p,AB} + C_{p,CD}) = \Delta C_p,$$

где  $\Delta C_p = \sum n C_p^{\text{прод}} - \sum n C_p^{\text{исх}}$ .

Получили уравнение Кирхгоффа в дифференциальном виде, выражающее влияние температуры на тепловой эффект химической реакции:

$$\left[ \frac{d(\Delta H)}{dT} \right]_p = \Delta C_p,$$

по аналогии

$$\left[ \frac{d(\Delta U)}{dT} \right]_V = \Delta C_V.$$

1. Проинтегрируем выражение  $d\Delta H = \Delta C_p \cdot dT$  в пределах температуры от  $T_1$  до  $T_2$ :

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = \Delta C_p (T_2 - T_1),$$

или

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p(T_2 - T_1).$$

Чтобы определить тепловой эффект при любой температуре, надо знать тепловой эффект при какой-то температуре и зависимость теплоемкости реагирующих веществ от  $T$ . Уравнение применимо, если температурный интервал невелик или теплоемкость мало изменяется с температурой.

2. Проинтегрируем уравнение  $d\Delta H = \Delta C_p dT$ , беря неопределенный интеграл и выражая  $C_p$  через интерполяционные уравнения, т. е.  $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$ , откуда

$$\int d\Delta H = \int (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2) dT.$$

После интегрирования получаем уравнение Кирхгоффа в интегральном виде, которое применимо для любого интервала температур, если не происходит агрегатных превращений химических соединений:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3, \quad (1.2)$$

где  $\Delta H_0$  — постоянная интегрирования, которую определяют из  $\Delta H_{298}^0$  по вышестоящему уравнению, отнеся его к температуре 298 К:

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_0 + \Delta a \cdot 298 + \frac{1}{2}\Delta b(298)^2 + \frac{1}{3}\Delta c(298)^3,$$

$\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  — справочные величины,  $\Delta a = \sum (na)_{\text{прод}} - \sum (na)_{\text{исх}}$ , то же для  $\Delta b$  и  $\Delta c$ .

Стандартный тепловой эффект ( $\Delta H_{298}^0$ ) для этой реакции рассчитывают, используя следствия из закона Гесса (по теплотам образования или сгорания). Отсюда находим значение  $\Delta H_0$  и подставляем его в уравнение (1.2).

## Примеры решения задач

**Задача 1.** Одноатомный идеальный газ объемом 10 л находится под давлением 200 кПа и имеет температуру 293 К. Рассчитайте работу и изменение внутренней энергии при расширении газа до объема 20 л, если процесс протекает: а) изобарно; б) изотермически. Определите конечную температуру газа в первом случае.

*Решение.* Определяем количество вещества (газа):

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{2 \cdot 10^5 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 293} = 0,82 \text{ моль.}$$

а) В изобарном процессе ( $p = \text{const}$ ) работа расширения определяется по формуле

$$A = p(V_2 - V_1) = 2 \cdot 10^5 \cdot (20 \cdot 10^{-3} - 10 \cdot 10^{-3}) = 2000 \text{ Дж.}$$

Изменение внутренней энергии выражается через изохорную теплоемкость ( $3/2R$ ) и изменение температуры:

$$\begin{aligned}\Delta U &= nC_V(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}(p_2V_2 - p_1V_1) = \\ &= \frac{3}{2} \cdot 2 \cdot 10^5 (20 \cdot 10^{-3} - 10 \cdot 10^{-3}) = 3000 \text{ Дж.}\end{aligned}$$

Конечную температуру определяем из соотношения  $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ :

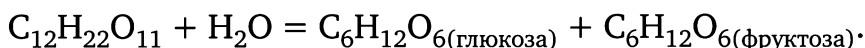
$$T_2 = \frac{V_2 T_1}{V_1} = \frac{20 \cdot 10^{-3} \cdot 293}{10 \cdot 10^{-3}} = 586 \text{ К.}$$

б) В изотермическом процессе ( $T = \text{const}$ ) изменение внутренней энергии ( $\Delta U$ ) равно нулю, а работа расширения определяется по формуле

$$A = nRT \ln(V_2 / V_1) = 0,82 \cdot 8,314 \cdot 293 \cdot \ln(20 \cdot 10^{-3} / 10 \cdot 10^{-3}) = 1386 \text{ Дж.}$$

**Задача 2.** Рассчитайте тепловой эффект процесса гидролиза сахарозы, если стандартные теплоты сгорания сахарозы,  $\alpha$ -глюкозы и  $\beta$ -фруктозы равны  $-5644$ ,  $-2802$  и  $-2810$  кДж/моль, соответственно.

*Решение.* Запишем уравнение реакции гидролиза сахарозы:



По следствию из закона Гесса тепловой эффект реакции  $(\Delta H_{298}^0)_{\text{х.р}}$  равен разности сумм теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции:

$$\begin{aligned}(\Delta H_{298}^0)_{\text{х.р}} &= (\Delta H_{298}^0)_{\text{сахарозы}} - [(\Delta H_{298}^0)_{\text{глюкозы}} + (\Delta H_{298}^0)_{\text{фруктозы}}] = \\ &= -5644 - (-2802 - 2810) = -32 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

## Задачи для самостоятельного решения

1. Газ, расширяясь от 5 до 12 л при постоянном давлении 101,3 кПа, поглощает 300 Дж теплоты. Определите изменение внутренней энергии газа.

2. Определите изменение внутренней энергии, количество теплоты и работу, совершаемую при обратимом изотермическом расширении кислорода от 1 до 5 м<sup>3</sup> (начальные условия: температура 25 °С, давление 98 кПа).

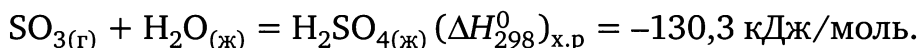
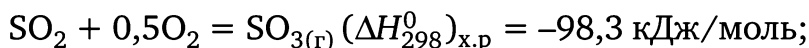
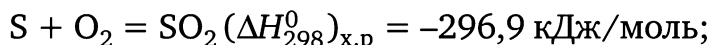
3. Какое количество теплоты необходимо для повышения температуры 48 г кислорода от 273 до 373 К при давлении 1 атм? Как при этом изменится внутренняя энергия?

4. Определите конечную температуру и работу, необходимую для адиабатического сжатия азота от 15 до 2 л, если начальные температура и давление равны 20 °С и 1 атм.

5. Рассчитайте количество теплоты, необходимое для нагревания воздуха в комнате общим объемом  $400 \text{ м}^3$  от  $15$  до  $20^\circ \text{С}$ . Примите, что воздух — это идеальный двухатомный газ, а давление при исходной температуре нормальное. Найдите изменение внутренней энергии и энтальпии для процесса нагревания воздуха.

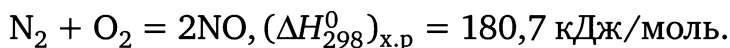
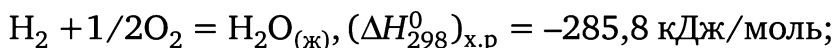
6. Пары бензола (2 моль) обратимо и изотермически сконденсировали в жидкость при  $80,1^\circ \text{С}$ . Рассчитайте работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Удельная теплота испарения бензола при  $80,1^\circ \text{С}$  равна  $394,4 \text{ Дж/г}$ .

7. Рассчитайте энтальпию образования  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $T = 298 \text{ К}$ , если известны тепловые эффекты реакций:



8. Энтальпия сгорания глюкозы при  $25^\circ \text{С}$  равна  $-2816 \text{ кДж/моль}$ . Рассчитайте энтальпию образования глюкозы из простых веществ.

9. Рассчитайте тепловой эффект реакции окисления аммиака кислородом до оксида азота(II) и воды в жидком состоянии при  $298 \text{ К}$  по значениям тепловых эффектов реакций:



10. Рассчитайте теплоту диссоциации хлоруксусной кислоты, если тепловой эффект ее нейтрализации щелочью составляет  $-50 \text{ кДж/моль}$ , а тепловой эффект нейтрализации азотной кислоты щелочью равен  $-55,9 \text{ кДж/моль}$ .



## Глава 3

# ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Все процессы, в которых один вид энергии преобразуется в другой, строго подчиняются первому закону термодинамики. Однако первое начало не дает указаний о том, возможен ли данный процесс вообще и если возможен, то в каком направлении и с какой полнотой он протекает.

Рассмотрим изолированную систему: содержимое сосуда изолировано от окружающей среды (сосуд с двумя стаканами воды разной температуры нагрева; рис. 3.1).

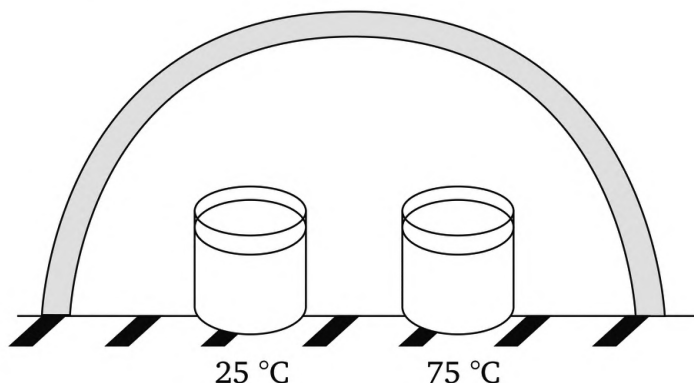


Рис. 3.1. Изолированная система

В соответствии с первым началом термодинамики возможны три случая, причем все процессы равнозначны, так как первое начало — закон сохранения энергии: 1) ничего не произойдет; 2) 0 °C и 100 °C; 3) 50 °C и 50 °C. В действительности возможен только последний вариант, т. е. первого начала термодинамики не достаточно для полного описания физико-химических процессов. Критерии осуществимости процесса в том или ином направлении даются вторым началом термодинамики.

В природе протекают два вида процессов:

1) **самопроизвольными** называются процессы, которые протекают без внешнего воздействия, т. е. сами по себе (растворение сахара, смешение газов и др.);

2) **несамопроизвольными** называются процессы, которые протекают при затрате (совершении) работы или при подведении энергии извне (сжатие газов и др.).

Характерными особенностями самопроизвольных процессов являются односторонняя направленность (необратимые процессы) и возможность получения некоторого количества полезной работы.

Второе начало термодинамики позволяет:

1) определить направление протекания самопроизвольных процессов, тем самым установить их возможность или невозможность;

2) определить состояние равновесия, которым заканчивается протекание всех самопроизвольных процессов (предел протекания процесса);

3) установить степень превращения теплоты в работу для круговых процессов.

### 3.1. Равновесные и неравновесные процессы

В основе второго начала термодинамики лежит понятие о равновесных процессах. Если система, находящаяся в устойчивом термодинамическом равновесии, подвергается бесконечно малым воздействиям внешней среды, проходит через последовательный ряд равновесных состояний и совершает при этом максимально возможную работу, то такой процесс называется **равновесным**. Если изменение состояния системы является результатом конечного воздействия среды на систему, то такой процесс называется **неравновесным**.

Рассмотрим процесс расширения и сжатия газа и связанную с этим процессом работу. Пусть в цилиндре находится газ (рис. 3.2). Внутри цилиндра движется поршень, соединенный с чашей, на которую помещен песок (поршень невесом и движется без трения).

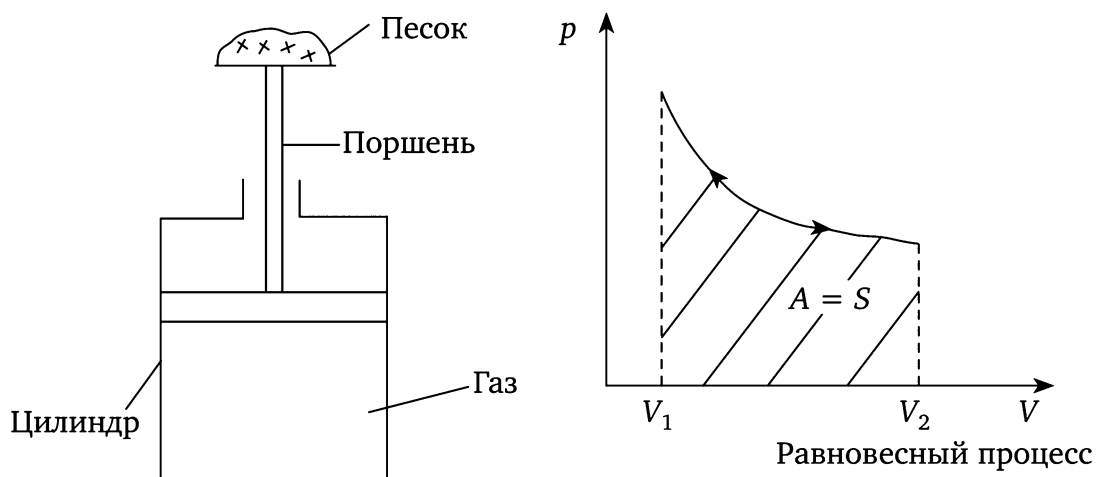


Рис. 3.2. Пример равновесного процесса

Если будем сбрасывать по песчинке, то газ будет расширяться, а поршень подниматься. Система будет совершать работу расширения, рав-

ную площади под кривой (эта работа положительная). При сжатии газа (когда песок будем возвращать по песчинке на чашу) работа будет отрицательная, но равная по абсолютной величине. Рассматриваемый процесс является равновесным (см. рис. 3.2).

Заменяем песок на грузы. Будем снимать последовательно грузы, а затем возвращать их на чашу. Пусть в начальный момент на чаше будет находиться четыре груза, затем берем восемь грузиков поменьше и т. д. Рассматриваемый процесс (изотермическое расширение и сжатие газа) является неравновесным (рис. 3.3). Все неравновесные процессы в изолированных системах являются необратимыми и протекают до установления состояния равновесия. При расширении газ будет совершать работу, величина которой определяется площадью под ломаной кривой.

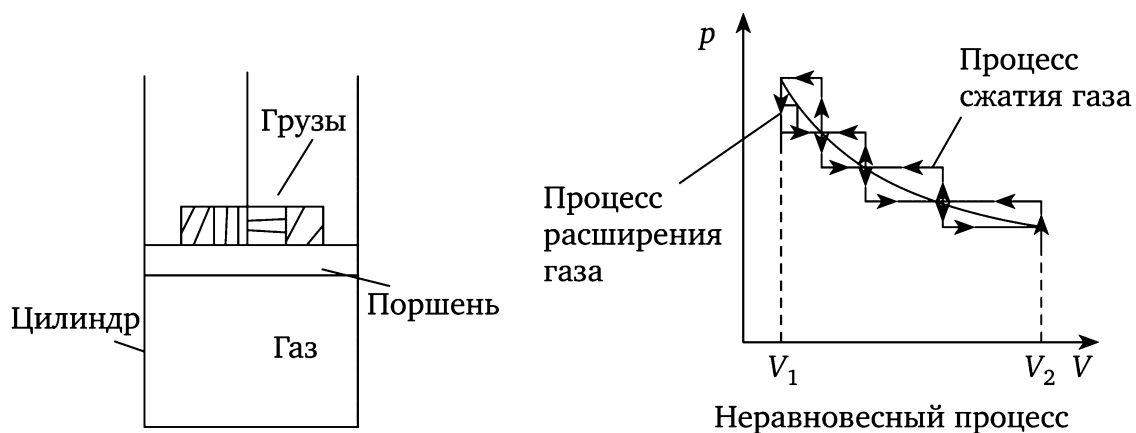


Рис. 3.3. Пример неравновесного процесса

Таким образом, при неравновесном процессе система совершает меньшую работу, чем при равновесном. При внешнем воздействии на систему (сжатие газа) при неравновесном процессе потребуется затратить большую работу, чем при равновесном.

Характерные свойства равновесных процессов:

- 1) бесконечно малая разница сил, действующих на систему и противодействующих со стороны самой системы;
- 2) совершение системой максимально возможной работы (отсутствие каких-либо потерь);
- 3) двусторонность процесса (прямой и обратный путь совпадают, так как направление процесса определяется бесконечно малым воздействием на систему);
- 4) бесконечная медленность процесса, которая обусловлена бесконечной малостью сил;
- 5) равенство температур системы и окружающей внешней среды.

### 3.2. Обратимые и необратимые процессы

Если процесс можно осуществить не только в прямом, но и в обратном направлении и при этом так, что не только сама система, но и окру-

жающая среда вернулась в точно первоначальное состояние, то такой процесс называется **обратимым**. Если в системе или окружающей среде остались какие-либо неисчезнувшие изменения, то процесс называется **необратимым**.

В природе протекают необратимые процессы. Обратимый процесс — это абстрактное понятие, но важное:

1) обратимый процесс — предел протекания необратимого, к которому можно приближаться как угодно близко;

2) только для обратимых процессов возможен расчет термодинамических функций состояния системы.

Расчет изменения этих функций для обратимых процессов может быть перенесен и на необратимые процессы (при одном и том же начальном и конечном состоянии системы). Все необратимые процессы протекают в направлении приближения к состоянию равновесия и прекращаются, когда это состояние достигнуто.

Сравнивая понятия равновесного и обратимого процесса, мы не будем проводить между ними различия, так как эти процессы отражают свойства одного и того же процесса. Всякие равновесные процессы являются обратимыми, а неравновесные — необратимыми.

### 3.3. Формулировки второго начала термодинамики

Второй закон термодинамики, так же как и первый, был установлен как постулат (результат обобщения человеческого опыта). Имеются различные формулировки второго закона, которые звучат по-разному, но приводят к одним и тем же результатам.

**1. Постулат Клаузиуса:** *теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому телу (1850 г.).*

**2. Постулат Томсона (Кельвина):** *невозможна периодически действующая машина, единственным результатом действия которой было бы получение работы за счет отнятия теплоты от теплого резервуара (1851 г.).*

Под периодически действующей машиной понимают многократно повторяющийся процесс.

**3. Вечный двигатель второго рода невозможен.**

Вечный двигатель второго рода — это механизм, который производит работу за счет теплоты системы при одинаковой температуре.

Как видно из этих формулировок, исторически развитие представлений о втором законе термодинамики было тесно связано с изучением тепловых машин.

Рассмотрим работу тепловой машины. Вообще переход теплоты в работу, конечно, возможен. Работа может получаться при переходе теплоты от тела с более высокой температурой ( $T$ ) к телу с более низкой температурой ( $T - dT$ ), так как такой процесс может совершаться самопроизвольно. Это осущетвляется при работе любой тепловой ма-

шины, т. е. машины, производящей работу за счет теплоты, поглощаемой от какого-то тела (теплонагревателя). Но в этом случае (рис. 3.4) не вся теплота  $Q_1$ , получаемая рабочим телом, превращается в работу, а лишь некоторая часть:  $A = Q_1 - Q_2$ . Другая же часть теплоты  $Q_2$  переходит к телу, имеющему более низкую температуру (теплоприемнику). Таким образом, работа машины заключается не только в получении теплоты  $Q_1$  от теплонагревателя и совершении работы ( $A$ ), но и в одновременной передаче некоторого количества теплоты  $Q_2$  теплоприемнику с более низкой температурой.

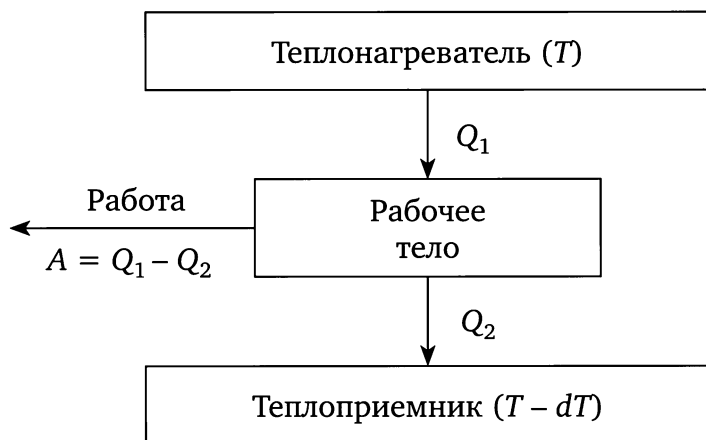


Рис. 3.4. Схема перехода теплоты в работу

Отношение количества произведенной работы ( $A$ ) к количеству теплоты  $Q_1$ , полученной рабочим телом от теплонагревателя, называется **термодинамическим коэффициентом полезного действия** (КПД):

$$\eta = A/Q_1 = (Q_1 - Q_2)/Q_1.$$

Пользуясь этой величиной, можно дать второму началу такую формулировку: *наибольший коэффициент полезного действия тепловой машины не зависит от природы и вида тел и веществ, участвующих в работе машины, а только от температур теплонагревателя и теплоприемника:*

$$\eta = [T - (T - dT)]/T = dT/T,$$

$$\eta = A/Q_1 = dT/T.$$

При обратимом (равновесном) перенесении количества теплоты  $Q$  можно получить максимальную работу:

$\delta A_{\text{обр}} = QdT/T$  — математическая формулировка второго начала термодинамики для обратимых процессов;

$\delta A_{\text{необр}} < QdT/T$  — математическая формулировка для необратимых (реальных) процессов.

В общем виде:

$$\delta A \leq QdT/T.$$

### 3.4. Энтродия

Поскольку изменения внутренней энергии ( $\Delta U$ ) и энтальпии ( $\Delta H$ ) не дают информации о возможности самопроизвольного осуществления химической реакции или физического изменения, для этой цели необходима дополнительная термодинамическая величина, которая выражала бы направление и предел протекания процесса.

Такой термодинамической функцией состояния системы является энтропия. Эта функция была введена Р. Клаузиусом (1850 г.), в переводе с греческого языка означает «превращение в», т. е. превращение энергии в менее ценные формы:

$$dS = \delta Q/T.$$

*Изменение энтропии ( $dS$ ) равно отношению бесконечно малого количества теплоты, поглощенной в обратимом процессе, к абсолютной температуре.*

Так как  $dS$  — полный дифференциал, то изменение энтропии в каком-либо процессе зависит только от конечного и начального состояний системы и не зависит от пути перехода, т. е.  $\Delta S = S_2 - S_1$ .

Для изотермических процессов ( $T = \text{const}$ )  $\Delta S = Q/T$ .

Единицы измерения:  $[\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}; \text{кал} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}]$  (1 кал = 4,184 Дж).

Второй закон можно представить в удобной форме, используя понятие энтропии. В качестве постулата и формулировки второго начала термодинамики можно принять следующее: *существует некоторое экстенсивное свойство системы, называемое энтропией, изменение которого следующим образом связано с поглощаемой теплотой и температурой системы:*

$dS = \delta Q/T$  — в обратимом процессе;

$dS > \delta Q/T$  — в необратимом процессе.

Последнее выражение вытекает из первого начала термодинамики:

$\delta Q = dU + pdV$  — первое начало для необратимого процесса:

$\delta Q = dU + A_{\text{max}}$  — для обратимого процесса, но  $A_{\text{max}} > pdV$ .

В общем виде математическое выражение второго начала термодинамики через энтропию имеет вид

$$dS \geq \delta Q/T.$$

Этот закон утверждает, что все необратимые (самопроизвольно протекающие) процессы обязательно сопровождаются увеличением суммарной энтропии системы и ее окружения. Это утверждение дает критерий, позволяющий судить о возможности протекания химической реакции. Только показав, что это неравенство применимо к данному изменению состояния или данной химической реакции, можно утверждать, что это изменение или эта реакция произойдет самопроизвольно.

**Энтропия как критерий самопроизвольности и равновесия процесса в изолированной системе.** Выражение второго закона термодинамики через энтропию удобно применять к изолированным системам.

**Изолированная система** — это система, которая не взаимодействует с внешней средой, т. е. не обменивается с ней ни теплотой, ни веществом:

$$U = \text{const}, V = \text{const}, \delta Q = 0.$$

Так как  $dS \geq \delta Q/T$ , то очевидно, что:

$dS = 0$  — для обратимого процесса;

$dS > 0$  — для необратимого процесса.

В общем случае для изолированной системы:  $dS \geq 0$ .

Если в изолированной системе совершаются только обратимые процессы, то энтропия сохраняет постоянное значение и возрастает при всяком необратимом процессе. Возрастание энтропии в самопроизвольном (т. е. необратимом) процессе протекает до тех пор, пока система не перейдет в равновесное состояние, в котором энтропия имеет максимальное значение (рис. 3.5).

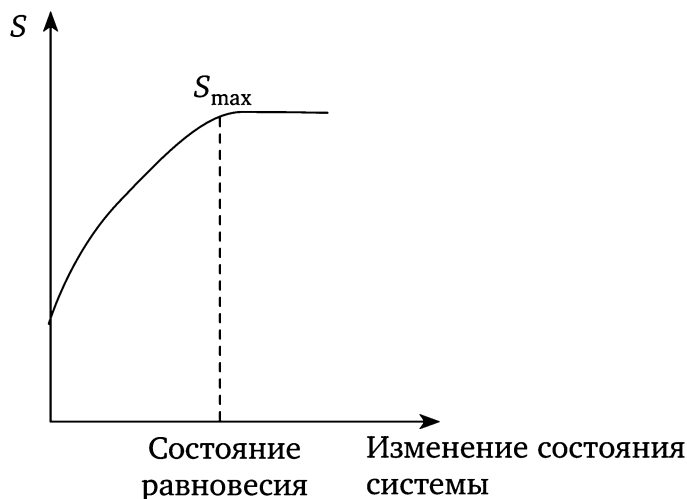


Рис. 3.5. Изменение энтропии в необратимом процессе

Таким образом, критерием самопроизвольности процесса в изолированной системе является увеличение энтропии, а критерием равновесия процесса — максимальное значение энтропии.

### 3.5. Статическая природа второго начала термодинамики

Первое начало термодинамики справедливо для любых систем, состоящих из большого или малого числа частиц, и даже для отдельных молекул. Второе начало справедливо только для систем, состоящих из большого числа частиц, к которым применимы законы статистики, основанные на теории вероятностей.

Представим сосуд с перегородкой, содержащий азот и кислород. Удалим перегородку — начнется самопроизвольный процесс смешения газов до тех пор, пока концентрации во всех частях сосуда не станут одинаковыми. Возможен ли обратный процесс? Определим, какова ве-

роятность того, что газы разделятся. Допустим, что в правой и левой частях сосуда находится по одной молекуле. Вычислим вероятность того, что молекула азота будет находиться после разделения в левой части, а молекула кислорода — в правой:

$$P = (1/2) \cdot (1/2) = 1/4,$$

где  $P$  — статическая вероятность.

Возьмем по две молекулы азота и кислорода, тогда

$$P = (1/2)^2 \cdot (1/2)^2 = 1/16,$$

т. е. из 16 возможных случаев только в одном случае молекулы разделятся. Возьмем по одному молю азота и кислорода, тогда

$$P = (1/2)^{N_A} \cdot (1/2)^{N_A} \rightarrow 0,$$

где  $N_A$  — число Авогадро ( $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>).

Вероятность разделения бесконечно мала, но все же возможна. Каждое состояние системы характеризуется определенной вероятностью. В связи с этим австрийский физик Людвиг Больцман предложил гипотезу: все самопроизвольные процессы протекают в направлении достижения состояния равновесия, потому что это состояние является наиболее вероятным, т. е. его можно осуществить бóльшим числом способов.

Например: почему газы смешиваются и температура выравнивается? Потому, что это состояние можно достичь многими способами, а исходное состояние — одним.

Энтропия, как показано в работах Больцмана и других авторов, является мерой вероятности состояния системы. При этом имеются в виду термодинамические вероятности.

**Термодинамической вероятностью ( $W$ )** называется число микросостояний, с помощью которых осуществляется данное макросостояние системы.

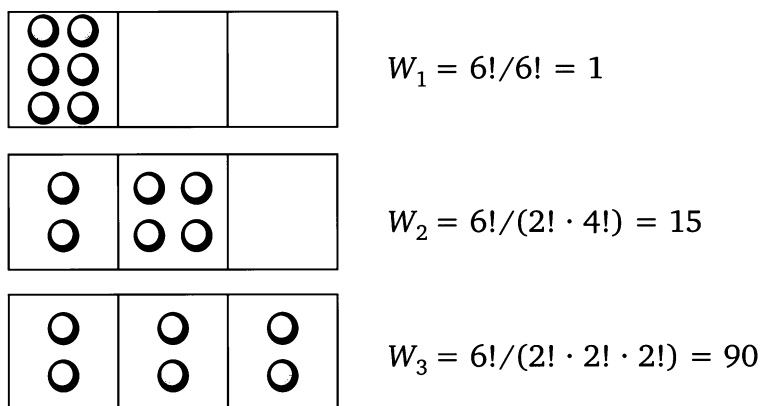
Макросостояние системы задается термодинамическими параметрами ( $T$ ,  $p$ ,  $V$ , концентрация и т. п.) и определяется состоянием большого числа частиц. Микросостояние системы определяется состоянием каждой отдельной молекулы. Состояние каждой отдельной молекулы определяется тремя составляющими, характеризующими ее положение в пространстве, и тремя составляющими, характеризующими ее движение (скорость и направление движения). Таким образом, состояние каждой молекулы определяется в шестимерном пространстве, которое называется фазовым.

Фазовое пространство рассматривается как состоящее из определенных ячеек (рис. 3.6):

$$W = N! / (N_1! \cdot N_2! \cdot N_3! \cdot \dots),$$

где  $N_i$  — число молекул (элементов) в  $i$ -й фазовой ячейке;  $N$  — общее число молекул ( $N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots$ );  $!$  — операция взятия факториала.





**Рис. 3.6. Ячейки фазового пространства**

Наиболее вероятное состояние системы на рис. 3.6  $W_3$  — равномерное распределение частиц в пространстве.

В классической термодинамике показано, что в самопроизвольном процессе энтропия возрастает. С точки зрения статистической термодинамики этот же процесс сопровождается возрастанием вероятности. При равновесии  $S$  и  $W$  принимают свои максимальные значения.

Еще одна формулировка второго начала термодинамики: *любой термодинамический процесс протекает в направлении достижения максимально вероятного термодинамического состояния — каким является термодинамическое равновесие.*

Л. Больцман сделал допущение, что энтропия есть некоторая функция вероятности. Вид функции  $S = f(W)$  выводят исходя из принципа аддитивности энтропии, согласно которому энтропия системы, составленной из двух независимых частей, равна

$$S = S_1 + S_2,$$

где  $S_1 = f(W_1)$  и  $S_2 = f(W_2)$  — энтропии частей, составляющих данную систему, или  $S = f(W) = f(W_1) + f(W_2)$ .

Больцман, используя приемы статистической термодинамики, установил (формула Больцмана), что

$$S = K \cdot \ln W,$$

где  $K$  — постоянная Больцмана,  $K = R/N_A$  ( $R$  — газовая постоянная;  $N_A$  — число Авогадро).

*Энтропию можно охарактеризовать как меру хаотичности, беспорядка или неупорядоченности в системе.*

Например, частицы газа в гораздо большей мере не упорядочены, чем частицы твердого тела. Следовательно, энтропия газов, как правило, намного больше, чем энтропия твердых тел. Порядок системы увеличивается в ряду «газ → жидкость → твердое тело».

Если рассматривать идеальный кристалл при абсолютном нуле температуры, то частицы в нем занимают строго определенное положение. Данному макросостоянию системы соответствует одно микросостоя-

ние. Это означает, что термодинамическая вероятность равна единице, а энтропия — нулю.

Это известный постулат М. Планка: *энтропия индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле равна нулю*.

Таким образом, энтропия является функцией термодинамической вероятности системы и имеет статистический характер. По Л. Больцману, второе начало термодинамики носит вероятностный характер. Так как это вероятностный закон, то второе начало термодинамики применимо только к большому числу частиц.

### 3.6. Характеристические функции и термодинамические потенциалы

Второе начало термодинамики и понятие об энтропии были введены в физику первоначально при рассмотрении изолированных систем. Для таких систем условия самопроизвольности и равновесия могли быть выражены однозначно через изменение энтропии. Но на практике приходится иметь дело с системами, взаимодействующими с окружающей средой. Энтропия неудобна для характеристики процесса в этих условиях. В результате работ Д. У. Гиббса, Г. Гельмгольца и других были открыты термодинамические функции, изменения которых давали возможность в простой форме определить направление самопроизвольного течения процесса и условия равновесия. **Характеристической функцией** называется такая функция состояния системы, посредством которой или ее производных могут быть выражены в явной форме термодинамические свойства системы.

Наиболее широко в термодинамике используются следующие пять функций:

- 1) энергия Гиббса —  $G$  (или изобарно-изотермический потенциал);
- 2) энергия Гельмгольца —  $F$  (или изохорно-изотермический потенциал);
- 3) внутренняя энергия —  $U$ ;
- 4) энтальпия —  $H$ ;
- 5) энтропия —  $S$ .

Первые четыре из них объединяются также общим названием термодинамических потенциалов.

#### 3.6.1. Энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал)

Второе начало термодинамики для обратимых процессов:

$$dS = \delta Q/T.$$

По первому началу термодинамики:  $\delta Q = dU + \delta A_{\max}$ , получаем

$$dS = (dU + \delta A_{\max})/T.$$

Можно записать

$$T \cdot dS = dU + \delta A_{\max}, \text{ или } \delta A_{\max} = T \cdot dS - dU.$$

Интегрируем это выражение при  $V = \text{const}$ ;  $T = \text{const}$ :

$$A_{\max} = T\Delta S - \Delta U = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2).$$

Введем обозначение  $F = U - TS$  и назовем эту функцию энергией Гельмгольца, или изохорно-изотермическим потенциалом.

Получаем:

$$A_{\max} = F_1 - F_2 = -(F_2 - F_1) = -\Delta F.$$

$$A_{\max} = -\Delta F.$$

*Уменьшение энергии Гельмгольца равно максимальной работе обратимого изотермического процесса, протекающего при постоянном объеме.*

Энергия Гельмгольца является функцией состояния системы  $F = f(T, V)$ , т. е. ее изменение не зависит от пути процесса, а определяется начальным и конечным состояниями системы:  $\Delta F = F_2 - F_1$ .

Внутреннюю энергию можно выразить как  $U = F + T \cdot S$ , т. е. внутренняя энергия есть сумма двух величин. Величина  $F$  выражает ту часть внутренней энергии, которую можно превратить в работу; произведение  $T \cdot S$  — связанная энергия, так как ее нельзя превратить в работу. Отсюда энтропия — это доля связанной энергии, приходящаяся на один градус.

### 3.6.2. Объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики. Максимальная и максимальная полезная работа

В уравнение первого начала  $\delta Q = dU + \delta A$  вместо  $\delta Q$  подставим из второго начала термодинамики  $T \cdot dS$  и получим аналитическое выражение первого и второго законов термодинамики:

$$T \cdot dS = dU + \delta A, \text{ или } \delta A = T \cdot dS - dU.$$

В общем случае  $dS \geq \delta Q/T$ , или  $dS \geq (dU + \delta A)/T$ .

Отсюда объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики имеет вид

$$T \cdot dS \geq dU + \delta A, \text{ или } \delta A \leq T \cdot dS - dU.$$

Работа, которая может быть произведена системой, является наибольшей при обратимых процессах. Ее называют максимальной работой (символ  $A_{\max}$ ). Кроме понятия максимальной работы, существует понятие максимальной полезной работы (символ  $A'_{\max}$ ). Связь максимальной и максимальной полезной работы выражается уравнением

$$A'_{\max} = A_{\max} - p\Delta V.$$

Максимальная полезная работа равна максимальной работе за вычетом работы внешнего давления.

### 3.6.3. Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал)

Вернемся к уравнению, связывающему  $A'_{\max}$  и  $A_{\max}$ :  $A'_{\max} = A_{\max} - p\Delta V$ . Согласно изложенному,  $A_{\max} = -\Delta F$ , т. е.

$$\begin{aligned} A'_{\max} &= -\Delta F - p\Delta V = -(F_2 - F_1) - p(V_2 - V_1) = \\ &= (F_1 + pV_1) - (F_2 + pV_2) = G_1 - G_2 = -(G_2 - G_1) = -\Delta G, \end{aligned}$$

где  $G = F + pV$  — энергия Гиббса, или изобарно-изотермический потенциал, т. е.

$$A'_{\max} = -\Delta G.$$

Уменьшение энергии Гиббса равно максимальной полезной работе обратимого изотермического процесса, протекающего при постоянном давлении.

Величина  $G$  является однозначной функцией состояния системы. Энергия Гиббса, как и энергия Гельмгольца, не имеет абсолютного значения. Размерность  $F$  и  $G$  — [Дж/моль]. Имеем:

$$G = F + p \cdot V = U - T \cdot S + pV = U + pV - T \cdot S = H - T \cdot S,$$

или

$$H = G + T \cdot S.$$

Функцию  $H$  можно рассматривать как общую энергию, состоящую из энергии Гиббса и связанной энергии. Соотношение между основными термодинамическими функциями можно представить следующим образом (рис. 3.7):

$$H = U + p \cdot V; H = G + T \cdot S;$$

$$F = U - T \cdot S; U = F + T \cdot S;$$

$$G = H - T \cdot S; G = F + p \cdot V.$$

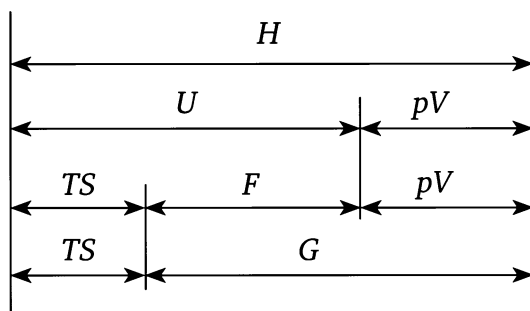


Рис. 3.7. Соотношение между основными термодинамическими функциями

Для биохимических процессов  $\Delta G \approx \Delta F$ , так как биохимические процессы идут без изменения объема.

### 3.6.4. Энергии Гельмгольца и Гиббса как критерий самопроизвольности процессов и равновесия

Так как большинство химических процессов протекает в неизолированной системе, использование энтропии как критерия самопроизвольности процесса неудобно, энтропию можно применять только для изолированных систем. Для неизолированной системы обычно используют термодинамические потенциалы  $F$  и  $G$ .

#### 1. Энергия Гельмгольца

$$dS \geq \delta Q/T, \text{ или } dS \geq (dU + pdV)/T.$$

Умножим обе части выражения на  $T$ , тогда  $T \cdot dS \geq dU + pdV$ , откуда

$$dU \leq T \cdot dS - pdV. \quad (3.1)$$

Представим  $U$  как  $U = F + T \cdot S$ . Дифференцируем данное уравнение, получаем

$$dU = dF + TdS + SdT. \quad (3.2)$$

Подставляем уравнение (3.2) в выражение (3.1), записываем:

$$dF + TdS + SdT \leq TdS - pdV.$$

Сокращаем обе части на  $TdS$ :

$$dF \leq -SdT - pdV.$$

Для обратимого процесса выражение имеет вид

$$dF = -SdT - pdV.$$

Данное соотношение рассмотрим для различных процессов.

1. Изохорный процесс ( $V = \text{const}$ ):

$$dV = 0, \text{ тогда } dF = -SdT.$$

Можно записать выражение частной производной по объему (частный дифференциал):

$$(\partial F / \partial T)_V = -S.$$

Таким образом, энтропия есть мера убыли энергии Гельмгольца с увеличением температуры при  $V = \text{const}$ .

2. Изотермический процесс ( $T = \text{const}$ ):

$$dT = 0, \text{ тогда } dF = -pdV.$$

Выражение частной производной по температуре имеет вид

$$(\partial F / \partial T)_V = -S.$$

Давление является мерой убыли энергии Гельмгольца с увеличением объема при  $T = \text{const}$ .

3. Изохорно-изотермический процесс ( $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ):

$$dV = 0, dT = 0, \text{ т. е. } dF = 0.$$

В общем случае:

$$dF \leq 0.$$

Знак равенства относится к обратимым процессам, знак «меньше» — к необратимым.

Для систем, когда  $T = \text{const}$  и  $V = \text{const}$ , критерием самопроизвольности процесса является уменьшение энергии Гельмгольца, в состоянии равновесия функция  $F$  имеет минимальное значение (рис. 3.8).

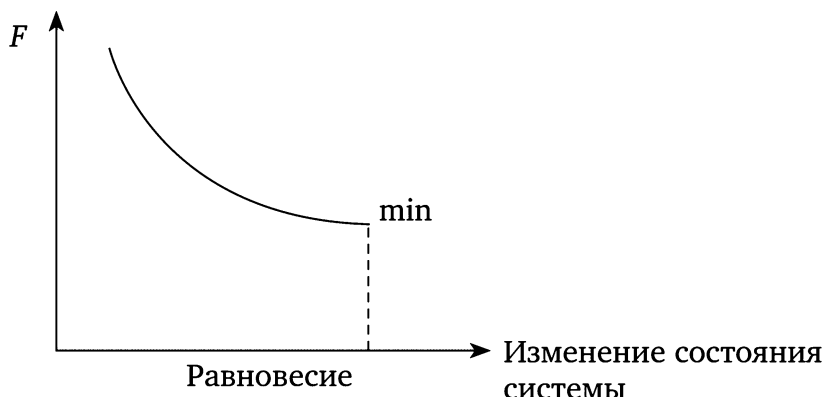


Рис. 3.8. Изменение энергии Гельмгольца

## 2. Энергия Гиббса

Ранее было получено:

$$dF \leq -S \cdot dT - p \cdot dV, \quad (3.3)$$

$$G = F + p \cdot V.$$

Дифференцируем последнее уравнение:

$$dG = dF + p \cdot dV + V \cdot dp.$$

Выразим величину  $dF$ :

$$dF = dG - p \cdot dV - V \cdot dp. \quad (3.4)$$

Подставим выражение (3.4) в уравнение (3.3):

$$dG - p \cdot dV - V \cdot dp \leq -S \cdot dT - p \cdot dV,$$

откуда

$$dG \leq -S \cdot dT + V \cdot dp.$$

Рассмотрим это выражение для обратимых процессов (для них имеем знак равенства):

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp.$$

1. Изобарный процесс ( $p = \text{const}$ ):

$$dp = 0, dG = -S \cdot dT, \text{ тогда } (\partial G / \partial T)_p = -S.$$

Энтропия есть мера убыли энергии Гиббса с увеличением температуры при  $p = \text{const}$ .

2. Изотермический процесс ( $T = \text{const}$ ):

$$dT = 0, dG = Vdp, \text{ тогда } (\partial G / \partial p)_T = V.$$

Объем является мерой возрастания энергии Гиббса с увеличением давления при  $T = \text{const}$ .

3. Изобарно-изотермический процесс ( $p = \text{const}, T = \text{const}$ ):

$$dT = 0; dp = 0; dG = 0.$$

В общем виде:

$$dG \leq 0.$$

Критерием самопроизвольности процесса при  $T = \text{const}$  и  $p = \text{const}$  является уменьшение энергии Гиббса, критерием равновесия — минимальное значение этой функции (рис 3.9).

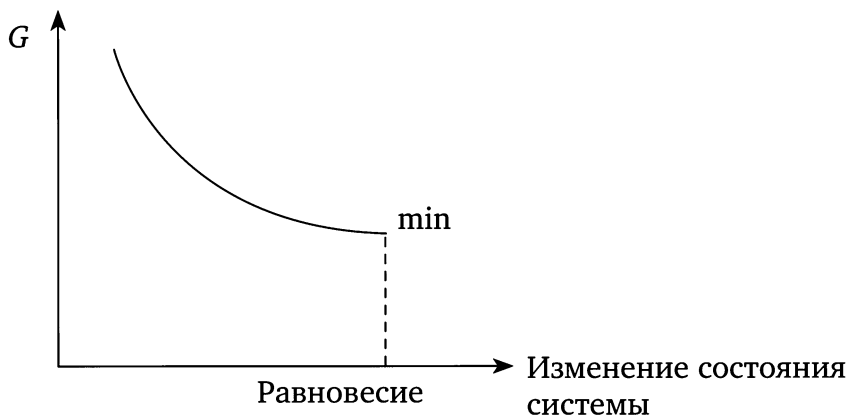


Рис. 3.9. Изменение энергии Гиббса

### 3.6.5. Способы расчета изменения энергии Гиббса

Свободная энергия (энергия Гиббса) есть функция состояния системы, т. е. не зависит от пути процесса, а определяется лишь начальным и конечным состояниями.

1. Стандартное изменение энергии Гиббса реакции определяется по уравнению

$$(\Delta G^0)_{\text{реакции}} = \sum (n\Delta G^0)_{\text{продуктов}} - \sum (n\Delta G^0)_{\text{исх. веществ}}$$

2. Вычисление изменения энергии Гиббса химической реакции по значениям стандартных энтальпий и энтропий:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0,$$

где  $\Delta H_T^0 = \sum n(\Delta H^0)_{\text{прод}} - \sum n(\Delta H^0)_{\text{исх}}$ ;  $\Delta S_T^0 = \sum n(\Delta S^0)_{\text{прод}} - \sum n(\Delta S^0)_{\text{исх}}$  (по стандартным таблицам).

### 3.7. Химическое сродство. Принцип Бертло и его несостоятельность

Каждая химическая реакция обычно сопровождается изменением внутренней энергии ( $\Delta U$ ). Причиной изменения  $\Delta U$  во время реакции является так называемое химическое сродство реагирующих веществ. Этим не вполне удачным, но общепринятым термином выражают способность данных веществ вступать в химическое взаимодействие друг с другом. В XIX столетии за меру химического сродства принимался тепловой эффект.

Согласно принципу Бертло (1867 г.), *все самопроизвольные процессы, протекающие в природе, идут в сторону наибольшего выделения теплоты.*

Этот принцип неверен, так как он отвергает возможность эндотермических реакций. В настоящее время за меру химического сродства принято изменение энергии Гиббса (для изобарно-изометрических процессов) или изменение энергии Гельмгольца (для изохорно-изотермических процессов).

Величины  $\Delta F$  и  $\Delta G$  показывают осуществимость химической реакции:

$\Delta F = 0$ — состояние равновесия;	$G = 0$ — состояние равновесия;
$\Delta F < 0$ — процесс возможен;	$\Delta G < 0$ — процесс возможен;
$\Delta F > 0$ — процесс невозможен;	$\Delta G > 0$ — процесс невозможен.

Можно воспользоваться соотношением  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Если  $\Delta G > 0$ , то процесс невозможен в данных условиях. Чтобы реакция стала возможной, необходимо повысить температуру. При условии  $|T\Delta S| > |\Delta H|$  процесс станет возможным.

### 3.8. Уравнение Гиббса — Гельмгольца

Ранее было показано, что  $(\partial G / \partial T)_p = -S$ . Подставив это выражение в функцию  $G = H - T \cdot S$ , получим:

$$G = H + T \cdot (\partial G / \partial T)_p.$$



Рассмотрим изотермический переход системы из начального состояния в конечное, для которого

$$G_1 = H_1 + T \cdot (\partial G_1 / \partial T)_p; \quad G_2 = H_2 + T \cdot (\partial G_2 / \partial T)_p.$$

Следовательно, можно записать:

$$G_2 - G_1 = H_2 - H_1 + T \cdot (\partial(G_2 - G_1) / \partial T)_p$$

или для изобарно-изотермических условий

$$\Delta G = \Delta H + T(\partial \Delta G / \partial T)_p.$$

Для процесса, протекающего в изохорно-изотермических условиях,

$$F = U - T \cdot S, \quad -S = (\partial F / \partial T)_V,$$

получим

$$\Delta F = \Delta U + T(\partial \Delta F / \partial T)_V.$$

Эти уравнения, называемые уравнениями Гиббса — Гельмгольца, характеризуют зависимость энергии Гиббса или Гельмгольца от температуры. Уравнение Гиббса — Гельмгольца может быть выражено через максимальную полезную работу:

$$\Delta G = -A'_{\max}; \quad A'_{\max} = -H + T(\partial A'_{\max} / \partial T)_p.$$

Максимальная полезная работа ( $A'_{\max}$ ) может быть мерой химического сродства:

$A'_{\max} = 0$  — состояние химического равновесия;

$A'_{\max} > 0$  — процесс возможен;

$A'_{\max} < 0$  — процесс невозможен в данных условиях.

### 3.9. Химический потенциал

Характеристические функции ( $U, H, F, G, S$ ) являются критериями самопроизвольности процесса и равновесия при постоянстве двух параметров:  $U = f(V, S)$ ;  $H = f(p, S)$ ;  $F = f(T, V)$ ;  $G = f(p, T)$ ;  $S = f(U, V) = f(H, p)$ .

Для  $U, H, F$  и  $G$  равновесию отвечает минимум этих функций, а для  $S$  равновесие характеризуется максимумом функции.

Названные функции являются экстенсивными свойствами системы, т. е. их численные значения пропорциональны массе. Однако критерием самопроизвольности и равновесия процесса может служить и интенсивное свойство системы — им является химический потенциал. Понятие химического потенциала относится к открытым системам, т. е. допускающим обмен веществом с окружающей средой, а не только обмен теплотой и работой.

До сих пор мы рассматривали закрытые системы, в которых возможен обмен теплотой и работой, но нет обмена веществом. Для закрытых систем энергия Гиббса есть функция давления и температуры:  $G = f(p, T)$ .

Открытая система допускает обмен веществом с окружающей средой, т. е. в открытой системе

$$G = f(p, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k),$$

где  $n_i, i = 1, \dots, k$ , — число молей каждого компонента системы.

Ранее для обратимых процессов получено

$$dG = -SdT + Vdp,$$

$$-S = (\partial G / \partial T)_p,$$

$$V = (\partial G / \partial p)_T.$$

Тогда получим уравнение

$$dG = (\partial G / \partial p)_{T, n_j} dp + (\partial G / \partial T)_{p, n_j} dT + \\ + (\partial G / \partial n_1)_{p, T, \bar{n}_1: i \neq 1} dn_1 + \dots + (\partial G / \partial n_j)_{p, T, \bar{n}_k} dn_k, \quad (3.5)$$

где  $\bar{n}_j$  все вещества, кроме  $j$ -го (т. е. в 1-м случае кроме  $n_1$ , во втором  $n_2$  и т. д.).

Понятие химического потенциала ( $\mu_i$ ) было введено в термодинамику Д. Гиббсом: **химическим потенциалом компонента в растворе или газовой смеси** называется частная производная от любого из термодинамических потенциалов по числу молей ( $n$ ) данного компонента при постоянстве числа молей всех компонентов, кроме данного:

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{p, T, \bar{n}_i = \text{const}} = (\partial F / \partial n_i)_{T, V, \bar{n}_i = \text{const}} = \\ = (\partial H / \partial n_i)_{S, p, \bar{n}_i = \text{const}} = (\partial U / \partial n_i)_{S, V, \bar{n}_i = \text{const}},$$

где  $\bar{n}_i = \text{const}$  обозначает обозначает постоянство числа молей для всех компонентов, кроме  $i$ -го.

Таким образом,  $\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{p, T, \bar{n}_i = \text{const}}$  — это мера изменения общей энергии Гиббса для всей смеси по числу молей данного компонента при постоянстве давления, температуры и постоянстве молей всех компонентов, кроме  $i$ -го, потенциал которого мы определяем.

Нас интересует изменение энергии Гиббса при  $p = \text{const}, T = \text{const}$ . Если вернуться к уравнению (3.5), то  $dp = 0, dT = 0$ , и получаем

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_j dn_j, \text{ или } dG = \sum \mu_i dn_i.$$

Таким образом:

$\sum \mu_i dn_i = 0$  — условие равновесия;

$\sum \mu_i dn_i > 0$  — процесс невозможен;

$\sum \mu_i dn_i < 0$  — условие для самопроизвольного (необратимого) протекания процесса.

Эти уравнения используются для расчета фазового равновесия. С точки зрения термодинамики химический потенциал является мерой изменения энергии в данной фазе за счет изменения только массы определенного компонента, входящего в состав этой фазы.

Что влияет на величину химического потенциала?

Имеем

$$(\partial G / \partial p)_T = V.$$

К этому выражению применим  $\mu_i = \partial G / \partial n_i$ , т. е. при  $n = 1 \rightarrow G = \mu$ . Тогда  $(\partial \mu / \partial p)_T = V$ , или  $d\mu = V \cdot dp$ .

Если газ идеальный, то  $d\mu = V \cdot dp = (RT/p) \cdot dp$ .

Интегрируем данное выражение, получаем

$$\mu - \mu_0 = RT \cdot \ln(p/p_0).$$

Примем  $p_0 = 1$  атм, тогда формула для расчета химического потенциала для идеального газа имеет вид

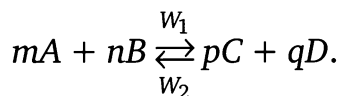
$$\mu = \mu_0 + RT \cdot \ln p,$$

где  $\mu_0$  — стандартный химический потенциал, т. е. химический потенциал одного моля чистого газа при  $p = 1$  атм и температуре  $T$ .

### 3.10. Химическое равновесие. Константа равновесия и способы ее выражения

Исследования показывают, что химическая реакция одновременно протекает в двух направлениях: в сторону образования продуктов реакции (прямая реакция) и в сторону разложения продуктов на исходные вещества (обратная реакция). По мере протекания процесса скорость прямой реакции уменьшается, а обратной — увеличивается. Когда обе скорости сравниваются, наступает состояние химического равновесия — концентрации реагирующих веществ становятся вполне определенными и постоянными во времени (при условии, что давление и температура не меняются).

Рассмотрим химическую реакцию



Обозначив концентрацию исходных веществ  $C_A$  и  $C_B$ , напомним уравнения скоростей прямой и обратной реакций:

$$W_1 = k_1 \cdot C_A^m \cdot C_B^n, \quad W_2 = k_2 \cdot C_C^p \cdot C_D^q,$$

где  $k_1, k_2$  — константы скоростей прямой и обратной реакций.

В момент равновесия  $W_1 = W_2$ , т. е.

$$k_1 \cdot C_A^m \cdot C_B^n = k_2 \cdot C_C^p \cdot C_D^q,$$

откуда константа равновесия

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C^p \cdot C_D^q}{C_A^m \cdot C_B^n}.$$

Величина константы равновесия не зависит от количества реагирующих веществ и их концентрации, а зависит только от температуры.

Концентрацию веществ  $A, B, C, D$  обычно выражают в моль/л, тогда для константы равновесия вводят обозначение  $K_c$ . Иногда при вычислении константы равновесия удобнее пользоваться не концентрацией, а величинами, пропорциональными ей. Числовое значение константы в этом случае будет другим.

Для газовых реакций удобно применение парциальных давлений, которые подставляются в уравнение вместо концентрации. Величину константы равновесия выражают через парциальное давление, обозначают  $K_p$ . Уравнение будет иметь такой вид:

$$K_p = \frac{p_C^p \cdot p_D^q}{p_A^m \cdot p_B^n}.$$

Величины  $K_p$  и  $K_c$  численно не равны друг другу, но между ними существует определенное соотношение, основанное на равенствах

$$p_i V = n_i RT, \quad p_i = (n_i/V) RT = C_i RT,$$

где  $C_i = n_i/V$  — число молей в единице объема (концентрация):

$$K_p = \frac{(C_C RT)^p \cdot (C_D RT)^q}{(C_A RT)^m \cdot (C_B RT)^n} = \frac{C_C^p \cdot C_D^q}{C_A^m \cdot C_B^n} \cdot (RT)^{p+q-m-n} = K_c (RT)^{\Delta n},$$

где  $\Delta n$  — разность сумм стехиометрических коэффициентов продуктов реакции и исходных веществ.

Парциальное давление связано с общим давлением и мольной долей соотношением  $p_i = N_i \cdot p_{\text{общ}}$ , тогда

$$K_p = \frac{N_C^p \cdot N_D^q}{N_A^m \cdot N_B^n} \cdot (p_{\text{общ}})^{\Delta n}.$$

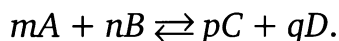
Обозначим  $\frac{N_C^p \cdot N_D^q}{N_A^m \cdot N_B^n} = K_N$ , тогда имеем

$$K_p = K_N \cdot (p_{\text{общ}})^{\Delta n}.$$

Константы  $K_c$  и  $K_p$  зависят только от температуры, а константа  $K_N$  зависит от давления.

### 3.10.1. Уравнение изотермы химической реакции

Уравнение изотермы устанавливает соотношение между изменением энергии Гиббса реакции и константой равновесия. Рассмотрим химическую реакцию в газовой фазе при постоянных давлении и температуре в условиях, отличных от равновесия:



Допустим, что в системе имеются настолько большие количества веществ  $A, B, C, D$ , что в результате взаимодействия  $m$  молей вещества  $A$  и  $n$  молей вещества  $B$  состав и общее давление системы не меняются. Если прореагировали эти количества веществ, то изменение энергии Гиббса системы определяется равенством

$$\Delta G = \sum \mu_i \cdot n_i = p\mu_C + q\mu_D - m\mu_A - n\mu_B. \quad (3.6)$$

Причем  $\Delta G < 0$  и, следовательно, система совершает работу (химическую) за счет изменения концентрации и убыли энергии Гиббса.

Положим, что к реагирующим веществам применимы законы идеальных газов. Тогда, пользуясь уравнением  $\mu_i = \mu_0 + RT \cdot \ln p_i$ , где  $\mu_0$  — стандартный химический потенциал одного моля чистого газа при давлении 1 атм и температуре  $T$ , можно подставить значения химических потенциалов ( $\mu_C, \mu_D, \mu_A, \mu_B$ ) в уравнение (3.6).

Группируя слагаемые соответствующим образом, получим

$$\Delta G = (p\mu_{0C} + q\mu_{0D} - m\mu_{0A} - n\mu_{0B}) + \\ + RT \cdot (p \ln \bar{p}_C + q \ln \bar{p}_D - m \ln \bar{p}_A - n \ln \bar{p}_B),$$

$\bar{p}$  — парциальное давление, относится к неравновесному состоянию.

Обозначим  $\Delta G^0 = (p\mu_{0C} + q\mu_{0D} - m\mu_{0A} - n\mu_{0B})$ .

Уравнение можно записать иначе:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{\bar{p}_C^p \cdot \bar{p}_D^q}{\bar{p}_A^m \cdot \bar{p}_B^n}.$$

При равновесии  $\Delta G = 0$ , тогда получим

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln \frac{p_C^p \cdot p_D^q}{p_A^m \cdot p_B^n},$$

при этом парциальное давление  $p$  относится к состоянию равновесия.

Подставим  $K_p = \frac{p_C^p \cdot p_D^q}{p_A^m \cdot p_B^n}$  и получим уравнение для стандартного значения свободной энергии:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p.$$

За стандартное значение свободной энергии принимается его значение при любой температуре при концентрациях исходных веществ и продуктов, равных единице.

Тогда

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_p + RT \cdot \ln \frac{\bar{p}_C^p \cdot \bar{p}_D^q}{\bar{p}_A^m \cdot \bar{p}_B^n}.$$

Выражение неравновесных парциальных давлений можно записать так:

$$\ln \frac{\bar{p}_C^p \cdot \bar{p}_D^q}{\bar{p}_A^m \cdot \bar{p}_B^n} = \ln \Delta \bar{p},$$

тогда получим уравнение изотермы

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_p + RT \cdot \ln \Delta \bar{p},$$

или

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \Delta \bar{p}.$$

### 3.10.2. Уравнения изобары и изохоры

Зависимость константы равновесия от температуры можно получить исходя из уравнения изотермы и уравнения Гиббса — Гельмгольца. Запишем уравнение Гиббса — Гельмгольца для стандартного состояния:

$$\Delta G^0 = \Delta H + T(d\Delta G^0/dT).$$

Знак частной производной для простоты ставить не будем. Уравнение изотермы  $\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_p$  подставим в уравнение Гиббса — Гельмгольца и после дифференцирования выражения для стандартного значения энергии Гиббса температуре получим:

$$\begin{aligned} -RT \cdot \ln K_p &= \Delta H + [T \cdot d(-RT \cdot \ln K_p)]/dT = \\ &= \Delta H + [T \cdot (-RT \cdot d\ln K_p)/dT + T \cdot (-R\ln K_p \cdot dT/dT)]. \end{aligned}$$

Сокращая уравнение на выражение  $-RT\ln K_p$ , получаем

$$d\ln K_p/dT = \Delta H/(RT^2),$$

тогда уравнение изобары в дифференциальном виде имеет вид

$$d\ln K_p = [(\Delta H/(RT^2))]dT.$$

Проинтегрируем это уравнение по температуре:

$$\int d\ln K_p = \int [\Delta H / (RT^2)]dT,$$

$$\ln K_p = (\Delta H/R) \cdot (-1/T) + \text{const}.$$

Для изотермических реакций ( $\Delta H < 0$ ) константа равновесия с повышением температуры падает, для эндотермических ( $\Delta H > 0$ ) растет (рис. 3.10).

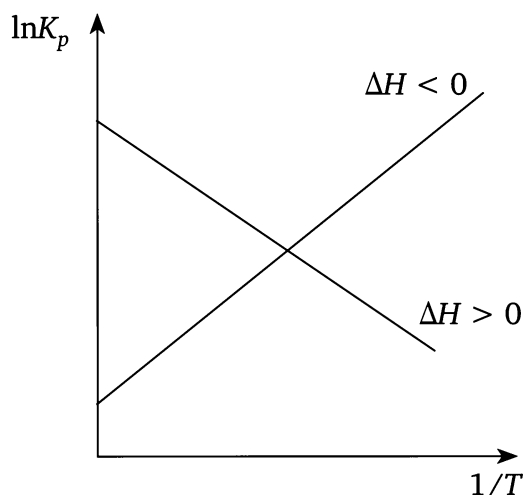


Рис. 3.10. Зависимость логарифма константы равновесия от обратной температуры

Для практических расчетов берем определенный интеграл:

$$\ln(K_{p2}/K_{p1}) = (\Delta H/R)(1/T_1 - 1/T_2).$$

Аналогично можно вывести уравнение изохоры в дифференциальном виде:

$$d\ln K_c = (\Delta U/RT^2)dT.$$

Уравнения изобары и изохоры устанавливают зависимость константы равновесия от температуры при постоянстве давления или объема.

### 3.10.3. Равновесие в реальных системах.

#### Понятие о летучести и активности

Все уравнения термодинамики выводятся с использованием законов для идеальных газов. Чтобы сохранить простоту уравнений термодинамики идеальных газов и в то же время сделать эти уравнения пригодными для реальных газов, Г. Льюис (1901 г.) предложил заменить давление  $p$  на величину  $f$ , называемую летучестью (фугитивностью). Этим формальным приемом все трудности, связанные с учетом отклонения реальных газов от идеального состояния, переносятся на вычисления летучести. Летучесть определяется как некоторая функция давления и температуры. Она выражается в единицах давления.

**Летучесть** представляет собой давление, формально исправленное так, что при данной температуре и данном объеме реальный газ приобретает свойства идеального газа.

Для идеального газа имеем уравнение

$$G = G^0 + RT \cdot \ln \bar{p},$$

или

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT \cdot \ln(p_2/p_1).$$

Для реального газа

$$\Delta G = RT \cdot \ln(f_2/f_1),$$

где  $f$  — летучесть, или фугитивность.

При каждой температуре летучесть газа должна иметь определенное абсолютное значение, пропорциональное фактическому давлению:

$$f = \gamma \cdot p.$$

Коэффициент пропорциональности  $\gamma$  называется *коэффициентом летучести*. При низких температурах и высоких давлениях летучесть сильно отличается от давления. По мере уменьшения давления величины  $p$  и  $f$  сближаются, и при  $p \rightarrow 0$  они совпадают, т. е.  $\lim_{p \rightarrow 0} (f / p) = 1$ , следовательно,  $\gamma = 1$ .

При рассмотрении равновесий с участием конденсированных фаз вместо летучести используется активность  $a$  (величина, равная отношению летучести  $f$  в данном состоянии к летучести  $f^0$  в стандартном состоянии):

$$a = \gamma \cdot c,$$

где  $\gamma$  — *коэффициент активности*, показывает степень отклонения реальных систем от идеальных (учитывает межмолекулярное взаимодействие).

Для разбавленных растворов можно считать  $a = c$ , т. е.  $\gamma = 1$ .

### 3.11. Второй закон термодинамики и биологические процессы

Как было показано ранее, Гиббс ввел термодинамическую функцию, позволяющую получить критерий самопроизвольного процесса и равновесия. Это изменение свободной энергии Гиббса. Теперь разберемся с теми различиями в выборе стандартных состояний, которые имеются в физической химии и биохимии.

*В физической химии за стандартное значение свободной энергии принимается его значение при любой температуре при единичной концентрации исходных веществ и продуктов реакции.*

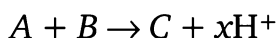
В биохимии несколько иные понятия стандартности. Более того, биохимики используют два стандартных состояния: одно обозначают  $\Delta G_T^0$ , другое  $\Delta G_T^{0'}$ .

$\Delta G_T^{0'}$  считается стандартным биохимическим значением свободной энергии при любой температуре, когда концентрации всех реагентов равны единице (1 М), за исключением того, что концентрацию ионов водорода в стандартном состоянии принимают равной  $10^{-7}$  М (поскольку значение рН в организме близко к 7).

Поэтому для реакций, в которых принимают участие ионы водорода,  $\Delta G_T^0$  и  $\Delta G_T^{0'}$  будут различны.



Рассмотрим реакцию



Стандартные состояния таковы:  $[A] = [B] = [C] = 1 \text{ М}$ ;  $[H^+] = 10^{-7} \text{ М}$ .

$$\Delta G_T^{0'} = \Delta G_T^0 + RT \ln [H^+]^x = \Delta G_T^0 + xRT \ln 10^{-7}.$$

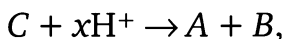
Если  $T = 298 \text{ К}$  и  $x = 1$  — освобождается один протон, то

$$\Delta G_T^{0'} = \Delta G_T^0 + 1,987 \cdot 298 \cdot 10^{-3} \cdot 2,303 \cdot (-7) = \Delta G_T^0 - 9,54 \text{ [ккал/моль]},$$

где  $R = 1,987 \text{ [кал} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}]$ .

Это значит, что для реакций, в которых катионы водорода выделяют-ся,  $\Delta G_T^{0'}$  больше  $\Delta G_T^0$  на 9,54 ккал/моль. Следовательно, реакция стано-вится более предпочтительной при  $pH = 7$ , чем при  $pH = 0$ .

В то же время если в ходе реакции ионы  $H^+$  расходуются в качестве реагента:



то

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_T^{0'} + xRT \cdot \ln 10^{-7}.$$

Таким образом, эта реакция становится более предпочтительной при  $pH = 0$ , чем при  $pH = 7$ . Для реакций, в которых ионы водорода не принимают участия,  $\Delta G_T^0 = \Delta G_T^{0'}$ .

Сейчас биохимики для исследования энергетики живых клеток ис-пользуют другое стандартное состояние, которое обозначают  $\Delta G_T^{0''}$ . По-лагают, что физиологические концентрации существенно ниже 1 М, хотя никто не может ответить на вопрос, каковы концентрации суб-стратов в области активных центров ферментов. Но биологи считают, что величина  $\Delta G_T^{0''}$  более информативна.

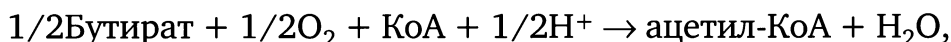
Для величины  $\Delta G_T^{0''}$  стандартное старое состояние сохраняется только для воды (1 М). Для других реагентов в качестве стандартных условий выбирают обычно  $pH = 7$ , растворенные вещества — 0,01 М;  $CO_2$  при давлении 0,05 атм;  $O_2$  при давлении 0,2 атм.

В общем виде

$$\Delta G_T^{0''} = \Delta G_T^{0'} + 2,303RT \lg Q,$$

где  $Q$  зависит от химической реакции (конкретно для каждого случая).

Рассмотрим реакцию



где КоА — коэнзим А (кофермент А — универсальный переносчик ацильных групп).

Имеем  $\Delta G_T^0 = -42,5$  ккал/моль (по справочнику),

$$\begin{aligned}\Delta G_T^{0'} &= \Delta G_T^0 - 2,303RT \lg [H^+]^{1/2} = \\ &= 42,5 - 2,303 \cdot 1,987 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot \lg (10^{-7})^{1/2} = -37,7 \text{ ккал/моль};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}Q &= ([\text{ацетил-KoA}] \cdot [H_2O]) / ([\text{бутират}]^{1/2} \cdot [O_2]^{1/2} \cdot [KoA] \cdot [H^+]^{1/2}) = \\ &= (0,01 \cdot 1) / (0,01^{1/2} \cdot 0,2^{1/2} \cdot 0,01 \cdot (10^{-7})^{1/2}) = 7,1 \cdot 10^4;\end{aligned}$$

$$\Delta G_T^{0''} = \Delta G_T^{0'} + 2,303 \cdot 1,987 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \lg (7,1 \cdot 10^4) = -35,9 \text{ ккал/моль}.$$

Для реакций, где газы не являются ни реагентами, ни продуктами и число молей реагента в соответствии со стехиометрией равно числу молей продукта,  $\Delta G_T^{0'} = \Delta G_T^{0''}$ .

Если же все эти условия соблюдаются и, кроме того, катионы водорода не являются ни продуктом, ни реагентом, то

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_T^{0'} = \Delta G_T^{0''}.$$

### 3.12. Фазовое равновесие в однокомпонентных системах

**Фазовыми** называются термодинамические равновесия в гетерогенных системах, в которых не происходит химического взаимодействия компонентов, а имеют место лишь процессы перехода компонента из одной фазы в другую.

Термодинамические системы по фазовому составу подразделяются:

1) на однородные, или гомогенные, внутри которых нет поверхности раздела;

2) разнородные, или гетерогенные, где различные по составу части системы отделены друг от друга поверхностью раздела.

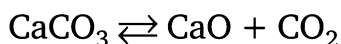
**Фаза** (Ф) — однородная часть гетерогенной системы, одинаковая по физико-химическому составу и отделенная от других частей системы поверхностью раздела.

Составляющее вещество — любое вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне нее.

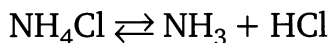
Компонент (К) — наименьшее число составляющих веществ, достаточное для образования всех фаз данной системы. *В отсутствие химического взаимодействия число компонентов равно числу составляющих веществ.*

При химическом взаимодействии число компонентов рассчитывается как число составляющих веществ минус число уравнений, связывающих концентрации этих веществ.

Например:



$$K = 3 - 1 = 2, K_p = p_{CO_2};$$



$$K = 3 - 2 = 1, K_p = p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HCl}}, p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}}.$$

**Число степеней свободы** ( $C$ ) — это число независимых переменных (в основном  $p$  и  $T$ ), которые можно менять в небольших пределах без нарушения числа фаз системы, находящихся в равновесии.

### 3.12.1. Условия равновесия фаз

Поскольку перенос компонента из одной фазы в другую может осуществляться только в открытых системах, то будет справедливо выражение

$$\sum \mu_i dn_i = 0.$$

Рассмотрим двухфазовую систему, где происходит перенос компонента из фазы 1 в фазу 2:

$$-{}^1\mu_i dn_i + {}^2\mu_i dn_i = 0.$$

Перед химическим потенциалом 1 фазы ставим знак «-», так как количество компонентов в ней убывает. Далее:

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

Этот вывод можно рассматривать на любое количество фаз:

$${}^1\mu_i = {}^2\mu_i = {}^3\mu_i = \dots,$$

т. е. условием равновесия фаз является равенство химических потенциалов данного компонента во всех фазах системы.

**Вывод:** самопроизвольный процесс в открытых системах протекает из фазы с бóльшим химическим потенциалом в фазу с меньшим химическим потенциалом, до тех пор пока значения потенциалов не сравняются, т. е. не наступит состояние равновесия.

**Правило фаз Гиббса** выводится из условия равновесия фаз и гласит: *число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов действуют только  $p$  и  $T$ , равно числу компонентов плюс два минус число фаз:*

$$C = K + 2 - \Phi,$$

где  $C$  — число степеней свободы;  $K$  — число компонентов;  $\Phi$  — общее число фаз, находящихся в равновесии; 2 — число внешних независимых переменных ( $p$  и  $T$ ), которые могут повлиять на систему.

Если  $p = \text{const}$  или  $T = \text{const}$ , то число переменных заменяется на 1, т. е.

$$C = K + 1 - \Phi.$$

### 3.12.2. Однокомпонентные системы

Для них  $C = 3 - \Phi$ , так как  $K = 1$ . По физическому смыслу число степеней свободы не может быть отрицательным, а число фаз может меняться от 1 до 3, тогда число степеней свободы меняется от 2 до 0. При числе степеней свободы 2 давление и температуру можно менять, при 0  $p$  и  $T$  менять нельзя.

Равновесие в однокомпонентной системе может быть реализовано тремя способами:

- 1) жидкое — твердое;
- 2) жидкое — газообразное;
- 3) твердое — газообразное.

Взаимосвязь между химическим потенциалом и энергией Гиббса:

$$dG = \sum \mu_i dn_i.$$

Интегрирование этого уравнения для однокомпонентной системы:

$$G_1 = \mu_1 n_1,$$

если  $n_1 = 1$ , то  $G_1 = \mu_1$ , т. е. химический потенциал равен энергии Гиббса одного моля чистого компонента.

### 3.12.3. Фазовая диаграмма однокомпонентной системы

Любая фазовая диаграмма, или диаграмма состояния, строится только по экспериментальным данным, при этом используются два принципа.

**1. Принцип непрерывности.** При непрерывном изменении параметров состояния ( $p$ ,  $T$  и состав) свойства фаз на диаграмме меняются также непрерывно, пока не изменятся число и характер фаз.

**2. Принцип соответствия.** Числу фаз, одновременно находящихся в равновесии, на диаграмме соответствует определенный геометрический образ: линия — две фазы, точка — три фазы.

При построении диаграммы выбирается число осей координат, соответствующих выбранным параметрам состояния (для однокомпонентной системы на плоскости могут быть изображены  $p$  и  $T$ ; для двухкомпонентной системы —  $p$  или  $T$  и состав; для трехкомпонентной системы — только состав). Пример — диаграмма состояния воды (рис. 3.11).

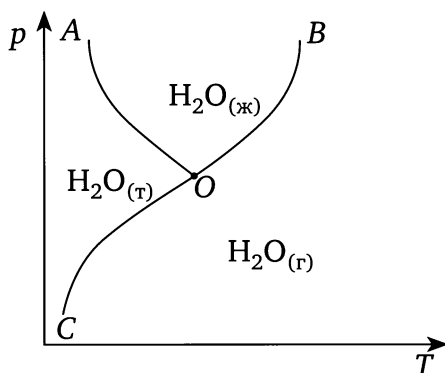
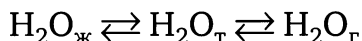


Рис. 3.11. Диаграмма состояния воды:

АО — кривая плавления; ВО — кривая кипения; СО — кривая возгонки

Для кривых, исходя из правила Гиббса для однокомпонентной системы ( $K = 1$ ), имеем:  $C = 3 - \Phi$ ;  $\Phi = 2$ ;  $C = 1$ ; т. е. можно менять в некоторых пределах либо  $p$ , либо  $T$ .

$O$  — тройная точка, все три фазы находятся в равновесии:



Тогда  $\Phi = 3$ ;  $C = 0$ , т. е., чтобы не нарушить одновременное сосуществование всех трех фаз,  $p$  и  $T$  должны быть зафиксированы ( $p = 5,575$  мм рт. ст.,  $T = 273,1576$  К).

Для полей твердой ( $COA$ ), жидкой ( $AOB$ ) и газообразной ( $BOC$ ) фаз число степеней свободы  $C = 2$ .

### 3.12.4. Равновесие чистого вещества в двух фазах однокомпонентной системы. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса

Такое равновесие (как очевидно из вышеприведенного примера) может быть реализовано тремя вариантами: твердое — жидкое; жидкое — газообразное; твердое — газообразное.

Например, разберем равновесие «жидкость — пар». Как было показано выше, равновесию соответствует равенство химических потенциалов в обеих фазах, т. е.

$$\mu_{\text{п}} = \mu_{\text{ж}}, \text{ соответственно, } d\mu_{\text{п}} = d\mu_{\text{ж}};$$

$$\mu_i = V_i dp - S_i dT;$$

$$V_{\text{п}} dp - S_{\text{п}} dT = V_{\text{ж}} dp - S_{\text{ж}} dT;$$

$$(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}) dp = (S_{\text{п}} - S_{\text{ж}}) dT;$$

↓

↓

$\Delta V$

$\Delta S$

Уравнение Клапейрона — Клаузиуса в дифференциальной форме:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad (3.7)$$

Для практических целей это уравнение интегрируют, применяя следующие допущения:  $\Delta V \approx V_{\text{п}}$  (объемом жидкой фазы пренебрегают); пар считают идеальным газом, т. е.  $pV = RT$ ,  $V = RT/p$ ;  $\Delta S = \frac{L_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}}}$ , где  $L_{\text{ф.п}}$  — теплота фазового перехода;  $T_{\text{ф.п}}$  — температура фазового перехода.

При подстановке выражений для  $\Delta V$  и  $\Delta S$  в уравнение (3.7) получаем

$$\frac{dp}{p} = \frac{L}{R} \cdot \frac{dT}{T^2},$$

интегрируем:

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{L}{R} \cdot \frac{dT}{T^2},$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{L}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

## Примеры решения задач

### Второй закон термодинамики. Энтродия

**Задача 1.** Вычислите изменение энтропии при переходе 1 г воды, взятой при 0 °С, в состояние перегретого пара при 200 °С. Средние удельные теплоемкости воды и пара составляют 4,19 и 1,97 Дж/(г·К) соответственно; удельная теплота испарения воды равна 2227 Дж/г.

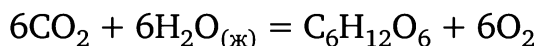
*Решение.* Данный процесс складывается из нагрева воды от 273 до 373 К, испарения воды при 373 К и нагрева пара от 373 до 473 К. Поэтому изменение энтропии определяется суммой трех слагаемых:

$$\Delta S = mc_{p(ж)} \ln \frac{T_{кип}}{T_1} + \frac{m\Delta H_{исп}}{T_{кип}} + mc_{p(п)} \ln \frac{T_2}{T_{кип}} =$$

$$= 1 \cdot 4,19 \cdot \ln \frac{373}{273} + \frac{1 \cdot 2227}{373} + 1 \cdot 1,97 \cdot \ln \frac{473}{373} = 7,75 \text{ Дж/К}.$$

**Задача 2.** Рассчитайте изменение энергии Гиббса для процесса фотосинтеза при 298 К. Определите, возможно ли самопроизвольное протекание этого процесса. Стандартная энтальпия образования глюкозы при 298 К равна –1274,45 кДж/моль, а энтропия равна 212,13 Дж/(моль·К).

*Решение.* Запишем уравнение процесса фотосинтеза:



Находим в справочнике недостающие значения энтальпий образования и энтропий:

Реагенты	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(ж)</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	O <sub>2</sub>
$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	–393,51	–285,84	–1274,45	0
$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	213,6	69,96	212,13	205,03

Рассчитаем стандартный тепловой эффект реакции ( $\Delta_r H_{298}^0$ ) при 298 К как разность сумм теплот образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r H_{298}^0 = (\Delta H_{298}^0)_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} + 6 \cdot (\Delta H_{298}^0)_{\text{O}_2} - [6 \cdot (\Delta H_{298}^0)_{\text{CO}_2} +$$

$$+ 6 \cdot (\Delta H_{298}^0)_{\text{H}_2\text{O}_{(ж)}}] = -1274,45 + 6 \cdot 0 - [6 \cdot (-393,51) +$$

$$+ 6 \cdot (-285,84)] = 2801,65 \text{ кДж/моль}.$$

Аналогично рассчитаем изменение энтропии в реакции ( $\Delta_r S_{298}^0$ ):

$$\Delta_r S_{298}^0 = (S_{298}^0)_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} + 6 \cdot (S_{298}^0)_{\text{O}_2} - [6 \cdot (S_{298}^0)_{\text{CO}_2} + 6 \cdot (S_{298}^0)_{\text{H}_2\text{O(ж)}}] = \\ = 212,13 + 6 \cdot 205,03 - [6 \cdot 213,6 + 6 \cdot 69,96] = -259,05 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}.$$

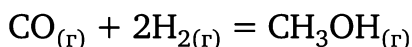
Зная изменения энтальпии и энтропии в реакции, рассчитаем изменение энергии Гиббса:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 = \\ = 2801,65 - 298 \cdot (-259,05 \cdot 10^{-3}) = 2878,85 \text{ кДж / моль}.$$

Поскольку изменение энергии Гиббса в данном процессе положительно, процесс не может идти самопроизвольно. В растениях процесс фотосинтеза возможен только под воздействием энергии излучения Солнца.

### Химическое равновесие

#### Задача 3. Константа равновесия реакции



при 500 К равна  $K_p = 6,09 \cdot 10^{-3} \text{ атм}^{-2}$ . Реакционная смесь, состоящая из 1 моль CO, 2 моль  $\text{H}_2$  и 1 моль инертного газа ( $\text{N}_2$ ), нагрета до 500 К. Общее давление паров равно 20 атм. Рассчитайте состав равновесной смеси.

*Решение.* Пусть прореагировало  $x$  моль CO. Тогда

	$\text{CO}_{(\text{г})}$	+	$2\text{H}_{2(\text{г})}$	=	$\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}$
Исходное количество:	1		2		0
Равновесное количество:	$1 - x$		$2 - 2x$		$x$
Всего в равновесной смеси:	$3 - 2x \text{ моль} + 1 \text{ моль } \text{N}_2 = 4 - 2x \text{ моль}$				
Равновесная молярная доля:	$\frac{1 - x}{4 - 2x}$		$\frac{2 - 2x}{4 - 2x}$		$\frac{x}{4 - 2x}$

Следовательно,

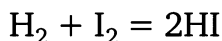
$$K_N = \frac{N_{\text{CH}_3\text{OH}}}{N_{\text{CO}} \cdot N_{\text{H}_2}^2} = \frac{x(4 - 2x)^2}{(1 - x)(2 - 2x)^2} \text{ и } K_p = K_N \cdot p^{-2} = \frac{x(4 - 2x)^2}{(1 - x)(2 - 2x)^2 p^2}.$$

Таким образом, имеем

$$6,09 \cdot 10^{-3} = \frac{x(4 - 2x)^2}{(1 - x)(2 - 2x)^2 20^2}.$$

Решая это уравнение, получаем  $x = 0,294$ . Соответственно, молярные доли веществ в равновесной смеси равны:  $N_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,207$ ,  $N_{\text{CO}} = 0,414$ ,  $N_{\text{H}_2} = 0,086$ ,  $N_{\text{N}_2} = 0,293$ .

#### Задача 4. Константа равновесия реакции



при 693 К равна 50. Образуется ли иодид водорода при идеально обратимом проведении процесса, если исходные парциальные давления  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$  и  $\text{HI}$  соответственно равны  $2 \cdot 10^5$ ;  $5 \cdot 10^5$  и  $1 \cdot 10^6$  Па.

*Решение.* Воспользуемся уравнением изотермы Вант-Гоффа:

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= RT \left( \ln \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{I}_2}} - \ln K_p \right) = \\ &= 8,314 \cdot 693 \left( \ln \frac{(1 \cdot 10^6)^2}{2 \cdot 10^5 \cdot 5 \cdot 10^5} - \ln 50 \right) = -9273 \text{ Дж/моль},\end{aligned}$$

т. е. меньше нуля, и процесс протекает самопроизвольно в прямом направлении.

### Фазовое равновесие в однокомпонентных системах

**Задача 5.** Рассчитайте изменение давления, необходимое для изменения температуры плавления льда на 1 °С. При 0 °С энтальпия плавления льда равна 333,5 Дж/г, плотности жидкой воды и льда равны  $\rho_{\text{ж}} = 1,000$  г/см<sup>3</sup> и  $\rho_{\text{ТВ}} = 0,917$  г/см<sup>3</sup>.

*Решение.* Изменение удельного объема при плавлении льда равно

$$\begin{aligned}\Delta V_{\text{пл}} &= V_{\text{ж}} - V_{\text{ТВ}} = \frac{1}{\rho_{\text{ж}}} - \frac{1}{\rho_{\text{ТВ}}} = \frac{1}{1,000} - \frac{1}{0,917} = \\ &= -0,0906 \text{ см}^3/\text{г} = -9,06 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{г};\end{aligned}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T \Delta V_{\text{пл}}} = \frac{333,5}{273,15 \cdot (-9,06 \cdot 10^{-8})} = -1,348 \cdot 10^7 \text{ Па/К} = -133 \text{ атм/К}.$$

При повышении давления на 133 атм температура плавления льда понижается на 1 К. Знак «минус» показывает, что при повышении давления температура плавления понижается.

## Задачи для самостоятельного решения

### Второй закон термодинамики. Энтропия

1. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 5,6 л кислорода от 273 до 373 К и одновременном увеличении давления от 1 атм до 5 атм.

2. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 2 моль неона от 273 до 323 К и одновременном пятикратном увеличении объема.

3. Рассчитайте изменение энтропии при образовании 1 м<sup>3</sup> воздуха из азота и кислорода (объемная доля 20 %) при температуре 25 °С и давлении 1 атм.

4. Рассчитайте изменение энтропии при смешении 1 кг воды при 90 °С с 2 кг воды при 10 °С. Удельная теплоемкость воды равна 4,184 Дж/(г·К).

5. Рассчитайте изменение энтропии при добавлении 200 г льда, находящегося при температуре 0 °С, к 200 г воды (100 °С) в изолирован-



ном сосуде. Удельная теплота плавления льда равна 335 Дж/г, удельная теплоемкость воды 4,184 Дж/(г·К).

6. Рассчитайте изменение энтропии 1000 г воды в результате ее замерзания при 270,15 К. Молярная теплота плавления льда при 273,15 К равна 6008 Дж/моль. Удельные теплоемкости льда и воды равны 2,12 и 4,18 Дж/(г·К) соответственно. Необратимый процесс замерзания переохлажденной воды представьте в виде суммы трех обратимых процессов: нагрев воды до 273,15 К, обратимое замерзание воды при 273,15 К и охлаждение льда до 270,15 К.

7. Запишите выражение для расчета абсолютной энтропии 1 моль воды при температуре 400 °С и давлении 5 атм.

8. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 300 г олова ( $T_{\text{пл}} = 231,8$  °С,  $\Delta H_{\text{пл}}^0 = 59,61$  Дж/г) от 20 до 500 °С. Удельные теплоемкости олова  $C_{p(\text{т})} = 0,178 + 1,70 \cdot 10^{-4}T$  Дж/(г·К);  $C_{p(\text{ж})} = 0,233$  Дж/(г·К).

9. Пользуясь справочными данными, рассчитайте стандартное изменение энтропии реакции  $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = 2\text{HCl}_{(\text{г})}$  при 25 °С и 400 °С.

10. Один моль  $\text{O}_2$  ( $C_p = 29,36$  Дж/(моль·К),  $S_{298}^0 = 205,03$  Дж/(моль·К)) нагревают от 298 до 500 К при  $p = 1$  атм. Вычислите изменение энергии Гиббса в этом процессе.

### Химическое равновесие

11. Константа равновесия реакции  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  при 800 К равна 4,12. Смесь, содержащая 20 % CO и 80 %  $\text{H}_2\text{O}$ , нагрета до 800 К. Определите состав смеси при достижении равновесия и выход водорода, если взят 1 кг водяного пара.

12. Константа равновесия реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$  при 717 К равна 46,7. Определите количество разложившегося HI при нагревании 1 моль HI до 717 К.

13. При 1273 К и общем давлении 30 атм в равновесной смеси  $\text{CO}_2 + \text{C}_{(\text{тв})} = 2\text{CO}$  содержится 17 % (по объему)  $\text{CO}_2$ . Сколько процентов  $\text{CO}_2$  будет содержаться в газе при общем давлении 20 атм? При каком давлении в газе будет содержаться 25 %  $\text{CO}_2$ ?

14. Константа равновесия  $K_p$  реакции  $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$  при 25 °С равна 0,143. Рассчитайте давление, которое установится в сосуде объемом 1 л, в который поместили 1 г  $\text{N}_2\text{O}_4$  при этой температуре.

15. Константа равновесия  $K_p$  реакции  $\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$  при 1000 К равна 0,344. Рассчитайте состав равновесной реакционной смеси, образующейся при дегидрировании этана под давлением 5 атм.

16. Определите, будет ли газовая смесь из CO и  $\text{CO}_2$  в соотношении 50 : 1 при 1200 °С восстанавливать оксид железа(II), если константа равновесия  $K_p$  реакции  $\text{FeO}_{(\text{т})} + \text{CO} = \text{Fe}_{(\text{т})} + \text{CO}_2$  равна 0,3.

17. Определите, возможно ли образование метана при 1000 К по реакции  $\text{C}_{(\text{т})} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$ , если поступающая в реактор смесь содержит 80 %  $\text{H}_2$  и 10 %  $\text{CH}_4$  по объему, а значение  $\Delta_r G_{1000}^0 = 19,27$  кДж/моль.

18. Определите, будет ли происходить разложение  $\text{PCl}_5$  в газовой смеси, содержащей  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$  и  $\text{Cl}_2$  при 298 К, при следующих парциальных

давлениях (Па):  $\text{PCl}_3$  —  $1,013 \cdot 10^4$ ;  $\text{PCl}_5$  —  $0,507 \cdot 10^4$ ;  $\text{Cl}_2$  —  $2,027 \cdot 10^4$ . Константу равновесия вычислите по данным из справочника.

19. При 1000 К и  $1,013 \cdot 10^5$  Па из исходной смеси, содержащей 1 моль  $\text{SO}_2$  и 0,6 моль  $\text{O}_2$ , при достижении равновесия образовалось 0,22 моль  $\text{SO}_3$ . Определить константу равновесия для данной реакции.

### Фазовое равновесие в однокомпонентных системах

20. Рассчитайте давление, при котором две формы  $\text{CaCO}_3$  (кальцит и арагонит) находятся в равновесии при 25 °С.  $(\Delta G_{298}^0)^f$  кальцита и арагонита равны –1128,79 и –1127,75 кДж/моль соответственно. Примите, что плотности кальцита и арагонита равны 2,71 и 2,93 г/см<sup>3</sup> соответственно и не зависят от давления.

21. При плавлении фенола (40,9 °С) изменение объема составляет 5,34 см<sup>3</sup>/моль. Энтальпия плавления фенола равна 2,69 ккал/моль. Определите температуру плавления фенола под давлением 50 атм.

22. При замерзании бензола (5,5 °С) его плотность изменяется от 0,879 до 0,891 г/см<sup>3</sup>. Энтальпия плавления равна 10,59 кДж/моль. Определите температуру плавления бензола при давлении 1000 атм.

23. Температура кипения хлороформа равна –5,9 °С при давлении 200 мм рт. ст. и 9,8 °С при давлении 400 мм рт. ст. Определите температуру кипения хлороформа при нормальном давлении.

24. Давление пара бромистого метила при –20 °С равно 275,8 мм рт. ст., а при –10 °С — 435,1 мм рт. ст. Определите мольную энтальпию испарения и нормальную температуру кипения бромистого метила.

25. Давление пара толуола при 89,5 °С равно 400 мм рт. ст., а его энтальпия испарения равна 38,0 кДж/моль. Рассчитайте температуру, при которой давление пара будет равно 500 мм рт. ст.

26. Давление пара твердого  $\text{CO}_2$  равно 1 мм рт. ст. при –135,2 °С и 10 мм рт. ст. при –119,9 °С. Рассчитайте энтальпию возгонки.

27. Давление пара (мм рт. ст.) хлорбензола описывается уравнением  $\lg p = 6,945 - 1413/(T - 57)$ . Рассчитайте энтальпию, энтропию испарения и нормальную точку кипения хлорбензола.

28. Давление пара ртути (мм рт. ст.) в интервале от 298 до 630 К выражается уравнением  $\lg p = -3308/T - 0,8 \cdot \lg T + 10,373$ . Рассчитайте нормальную точку кипения ртути, энтальпию и энтропию испарения ртути в нормальной точке кипения.

29. Нормальная точка кипения циклогексана равна 80,0 °С. Оцените энтальпию испарения, а также давление пара циклогексана при 25 и 60 °С.

## Глава 4

# РАСТВОРЫ

**Растворами** называются однофазные системы переменного состава, образованные не менее чем двумя компонентами.

В зависимости от агрегатного состояния могут быть следующие виды растворов:

- 1) газ — газ (воздух);
- 2) газ — жидкость (раствор кислорода в воде);
- 3) жидкость — жидкость (раствор глицерина в воде);
- 4) газ — твердое тело (раствор водорода в палладии);
- 5) твердое тело — твердое тело (некоторые металлические и солевые сплавы);
- 6) твердое тело — жидкость (сахар в воде).

**Растворитель** — это составная часть раствора, которая преобладает (для двух жидкостей). Для газов и жидкостей растворителем считается жидкость.

Различают понятия летучего и нелетучего вещества. Вещества называются *летучими*, если давление насыщенного пара над раствором — большая величина при комнатной температуре. Если давлением можно пренебречь — *нелетучее* вещество.

### 4.1. Давление насыщенного пара над раствором. Закон Рауля

Давление насыщенного пара является важным свойством растворов. Для простоты будем считать, что к пару применяются законы идеальных газов. Рассмотрим упрощенную схему процесса испарения (имеем закрытый сосуд). Обозначим: 0 — растворитель (A); × — растворенное вещество (B) (рис. 4.1).

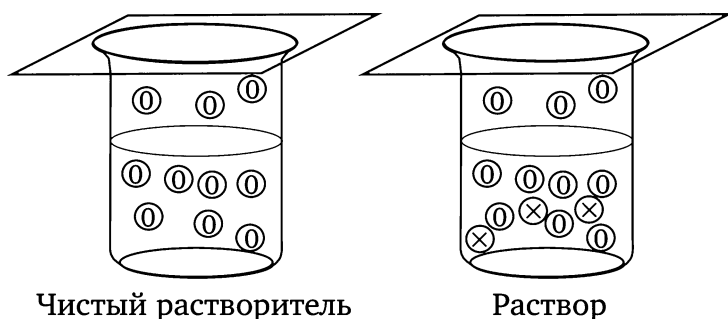


Рис. 4.1. Процесс испарения

Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называется **насыщенным паром**. Давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью (или твердым телом), называется **давлением насыщенного пара**:

$p_A^0$  — давление насыщенного пара над чистым растворителем,

$p_A$  — давление насыщенного пара растворителя над раствором.

Растворяя вещество в данном растворителе, мы понижаем концентрацию молекул последнего в единице объема и уменьшаем этим число молекул, вылетающих в единицу времени из жидкой среды в паровую. В результате этого равновесие между жидкостью и паром установится при меньшей концентрации пара, т. е. при меньшем его давлении. Следовательно, *давление пара растворителя над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем. При этом понижение давления пара будет тем больше, чем больше концентрация растворенного вещества в растворе.*

1. Первый случай (растворитель летуч, а растворенное вещество нелетучее).

Абсолютное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором пропорционально мольной доле растворенного вещества:

$$p_A^0 - p_A = kN_B.$$

Ф.-М. Рауль установил, что коэффициент пропорциональности численно равен давлению насыщенного пара над чистым растворителем:  $k = p_A^0$ .

Можно написать **закон Рауля**:

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = N_B.$$

Словесная формулировка: *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором численно равно мольной доле растворенного вещества в растворе.*

2. Второй случай (растворитель летуч, растворенное вещество летучее).

Имеем

$$p_A^0 - p_A = p_A^0 N_B.$$

Для двухкомпонентного раствора:

$$N_A + N_B = 1,$$

$$p_A^0 - p_A = p_A^0(1 - N_A) = p_A^0 - p_A^0 \cdot N_A.$$

Тогда  $p_A = p_A^0 \cdot N_A$ , аналогично  $p_B = p_B^0 \cdot N_B$ .

Таким образом, для этого случая формулировка следующая: *парциальное давление паров компонентов над раствором равно произведению*

мольной доли этого компонента в растворе на давление этого компонента в чистом виде.

Рассчитаем общее давление обоих веществ над раствором. Воспользуемся законом Дальтона:

$$\begin{aligned} p_{\text{общ}} &= p_A + p_B = p_A^0 N_A + p_B^0 N_B = p_A^0 (1 - N_B) + p_B^0 N_B = \\ &= p_A^0 - p_A^0 N_B + p_B^0 N_B = p_A^0 + N_B (p_B^0 - p_A^0), \end{aligned}$$

где  $p_A^0$ ,  $p_B^0$  — постоянные величины при данной температуре и равновесии (обозначим их  $a$  и  $b$ );  $N_A$ ,  $N_B$  — независимые переменные (обозначим  $x$ ). Тогда имеем:

$y = ax$  — для вещества  $A$ ;

$y = bx$  — для вещества  $B$ ;

$y = a + cx$ , где  $c = p_B^0 - p_A^0$  — для обоих веществ.

Зависимость парциального давления от состава и общего давления от состава выражается прямой линией. Закону Рауля подчиняются только идеальные растворы. Диаграмма «состав — давление пара» представлена на рис. 4.2.

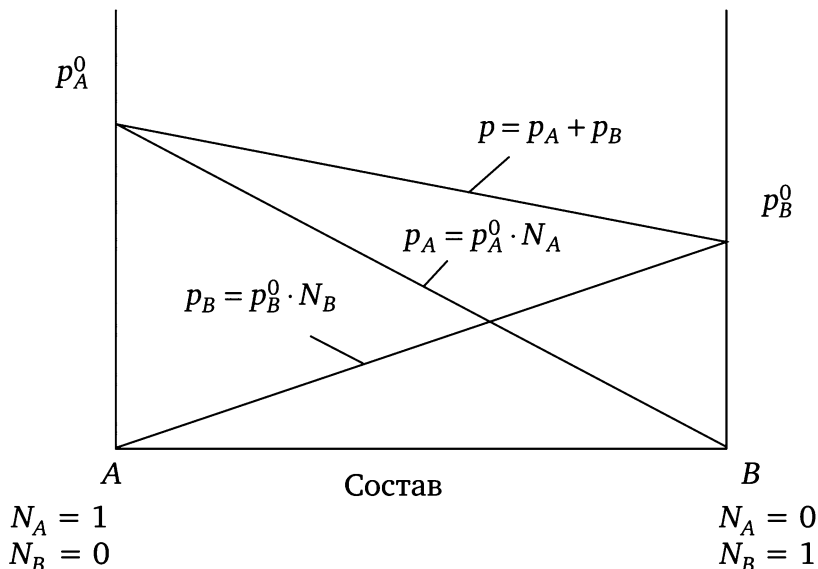


Рис. 4.2. Фазовая диаграмма идеального двухкомпонентного раствора, подчиняющегося закону Рауля

Вправо возрастает мольная доля компонента  $B$ . Влево возрастает мольная доля компонента  $A$ .

**Идеальным раствором** называется раствор, в котором силы взаимодействия между молекулами разных видов равны силам взаимодействия между молекулами одного вида, т. е.  $F_{A-A} = F_{A-B} = F_{B-B}$ . Смешение двух компонентов раствора происходит без поглощения или выделения теплоты ( $\Delta H = 0$ ) и без изменения объема каждого компонента ( $\Delta V = 0$ ). Объем смеси двух компонентов (раствора) в точности равен сумме их объемов до смешения.

К идеальным растворам относят:

1) бесконечно разбавленные растворы;

2) совершенные растворы — состоящие из веществ, близких по своим химическим и физическим свойствам (изомеры и ближайшие гомологи).

## 4.2. Реальные растворы

В реальных растворах наблюдается отклонение от законов Рауля. Основной фактор, вызывающий отклонение свойств реальных растворов от свойств идеальных растворов, — различная степень взаимодействия между молекулами у чистых компонентов и в растворе.

### 1. Положительные отклонения от закона Рауля.

Если  $F_{A-A} > F_{A-B} < F_{B-B}$ , то в растворе должен проходить распад ассоциированных молекул, т. е. число частиц в растворе становится больше числа молекул в чистых компонентах. Возможность такого процесса подтверждается увеличением объема ( $\Delta V > 0$ ) при образовании растворов и поглощением теплоты ( $\Delta H > 0$ ), которая, очевидно, затрачивается на разъединение ассоциированных молекул, имевшихся в чистых компонентах.

Вследствие увеличения числа частиц в растворе парциальные давления (и общее давление пара) оказываются больше вычисленных по уравнению Рауля (рис. 4.3). Пример: спирты — углеводороды предельного ряда.

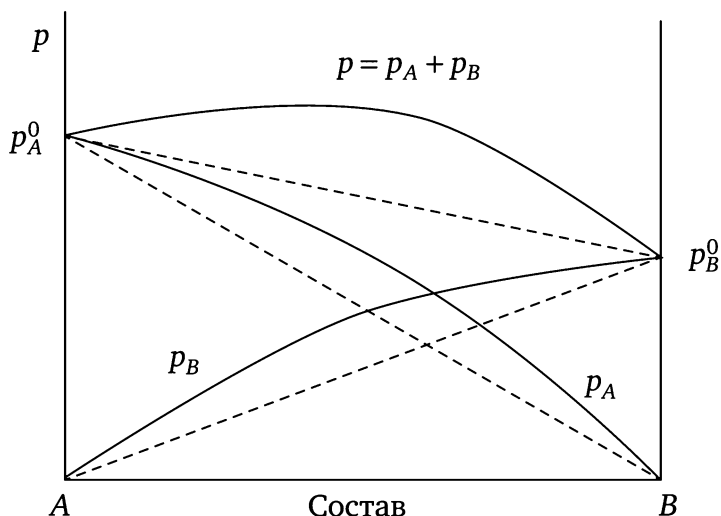


Рис. 4.3. Диаграмма «состав — давление пара» (положительное отклонение)

### 2. Отрицательное отклонение от закона Рауля.

Если  $F_{A-A} < F_{A-B} > F_{B-B}$ , то разные виды молекул стремятся к взаимодействию типа притяжения (сольватация, комплексообразование, взаимодействие диполей и т. д.). Образование раствора сопровождается выделением теплоты ( $H < 0$ ) и уменьшением объема ( $V < 0$ ). Уменьшение числа частиц в растворе по сравнению с их числом в чистых компонентах приводит к уменьшению парциальных давлений пара компонентов (рис. 4.4). Пример: раствор спирта в воде; эфир — хлороформ.

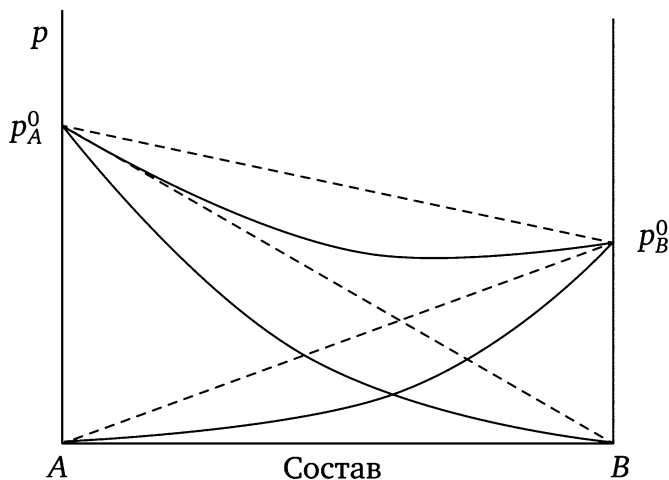


Рис. 4.4. Диаграмма «состав — давление пара» (отрицательное отклонение)

В некоторых системах, где компоненты очень сильно различаются по своей химической природе, но имеют близкие давления насыщенного пара, отклонения от закона Рауля выражаются особенно сильно.

Тогда на кривой общего давления появляется точка максимума (при положительных отклонениях) или минимума (при отрицательных отклонениях), соответствующая определенному составу смеси (рис. 4.5). Независимо от знака отклонения эти точки называются экстремальными, или просто экстремумами.

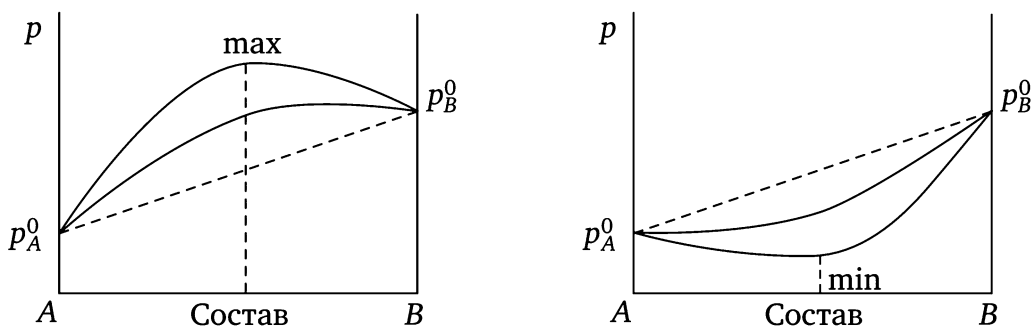


Рис. 4.5. Отклонения от закона Рауля

### 4.3. Состав пара растворов. Законы Коновалова

Характер отклонений различных жидких систем от закона Рауля подробно изучался в конце XIX в. русским ученым Д. П. Коноваловым. Он исследовал также состав пара, равновесного с жидким раствором. Рассмотрим раствор, состоящий из двух компонентов A и B. Согласно закону Рауля

$$p_A = p_A^0 N_A^* \text{ и } p_B = p_B^0 N_B^*.$$

Применим к парам следствие из закона Дальтона:

$$p_B = p_B^0 N_B^* = p_{\text{общ}} N_B^{\text{п}}, \quad (4.1)$$

$$p_A = p_A^0 N_A^* = p_{\text{общ}} N_A^{\pi}. \quad (4.2)$$

Разделим уравнение (4.1) на (4.2):

$$\frac{N_B^{\pi}}{N_A^{\pi}} = \frac{p_B^0}{p_A^0} \cdot \frac{N_B^*}{N_A^*}.$$

Допустим, что компонент  $B$  более летучий. Обозначим мольную долю более летучего компонента в паровой фазе через  $y$ , а мольную долю более летучего компонента в жидкой фазе через  $x$ . Раз компонент  $B$  более летучий, то  $p_B^0 > p_A^0$ .

$\frac{p_B^0}{p_A^0} = \alpha$  — коэффициент разделения, или относительная летучесть.

Тогда можно записать математическое выражение первого закона Коновалова:

$$\frac{y}{1-x} = \alpha \frac{x}{1-x}.$$

Так как  $\alpha > 1$ , то из уравнения следует, что  $y > x$ . Следовательно, в паре над раствором всегда больше концентрация более летучего компонента, чем в жидкости.

**Первый закон Коновалова:** насыщенный пар по сравнению с равновесным раствором относительно богаче летучим компонентом, или увеличение компонента в жидкой фазе влечет за собой увеличение концентрации компонента и в паровой фазе.

Первому закону Коновалова подчиняются как реальные, так и идеальные растворы.

**Второй закон Коновалова:** точки максимума и минимума на кривой общего давления отвечают такому составу, при котором состав пара и равновесной с ним жидкости одинаков.

Второму закону Коновалова подчиняются только реальные растворы, которые сильно отличаются от идеальных. Второй закон Коновалова относится к азеотропным смесям.

Жидкие смеси, состав которых соответствует экстремумам, называются **азеотропными смесями**, или просто **азеотропами**.

У азеотропной смеси равновесные пар и жидкость имеют одинаковый состав. Разделение азеотропных смесей на отдельные компоненты посредством простой перегонки неосуществимо, так как при перегонке образуется конденсат того же состава (нераздельно кипящие смеси).

#### 4.4. Диаграмма «состав — давление пара»

Совокупность равновесных состояний в двойной жидкостной системе обычно изображается изотермической диаграммой, на которую наносятся кривые зависимости общего давления пара как от состава жидкости, так и от состава пара (рис. 4.6).



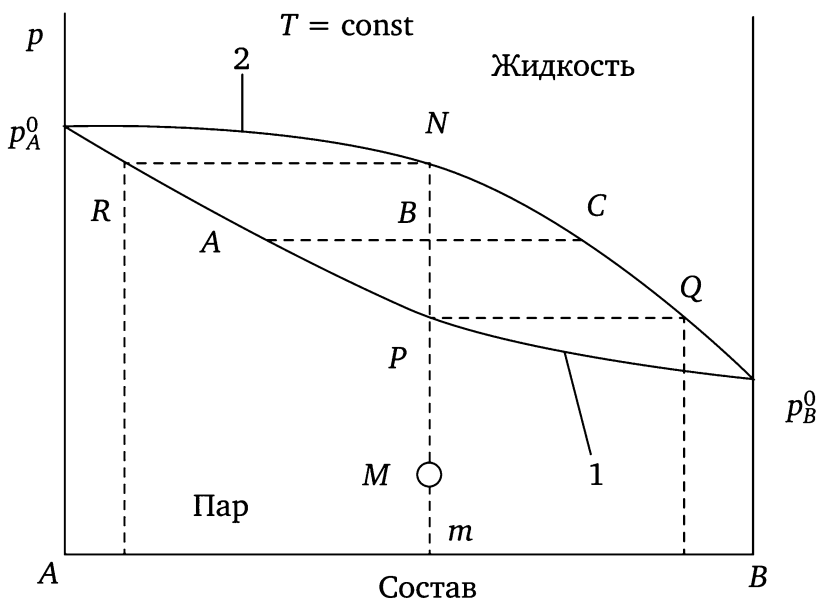


Рис. 4.6. Фазовая диаграмма «состав — давление пара» двойных смесей:  
 $p_A^0$  и  $p_B^0$  — давления пара чистых компонентов

Верхняя кривая (2) соответствует давлению пара как функция состава жидкости, а кривая (1) — как функция состава пара. Кривая (2) называется *кривой жидкости*, а кривая (1) — *кривой пара*. Ниже кривой (1) область сухого пара, выше кривой (2) — область жидкости; область между кривыми является гетерогенной средой жидкости и пара (насыщенный или влажный пар).

Рассмотрим на диаграмме состояние пара в точке  $M$ . При повышении давления эта точка будет двигаться по прямой  $MN$ . При достижении точки  $P$ , т. е. кривой пара, начнется конденсация пара, причем состав первых капель жидкости выражается точкой  $Q$ . Когда давление увеличится до точки  $B$ , система будет состоять из жидкости (точка  $C$ ) и пара (точка  $A$ ). Относительные их количества можно определить по правилу рычага:

$$\frac{\text{Количество жидкости}}{\text{Количество пара}} = \frac{AB}{BC}.$$

Наконец, когда давление возрастет до величины  $N$ , сконденсируются остатки пара. Последний пузырек пара будет иметь состав, соответствующий точке  $R$ . При дальнейшем повышении давления точка системы переходит в поле жидкости.

Рассмотрим диаграмму «состав — давление пара» для системы компонентов, которые образуют азеотроп (рис. 4.7).

В точке  $M$  кривые жидкости и пара касаются. Если взять жидкий азеотроп (точка  $N$ ) и понижать давление над ним, то в точке  $M$  начнет образовываться пар (кипение при заданной постоянной температуре). Согласно второму закону Коновалова пар и жидкость в этой точке будут иметь одинаковый состав.

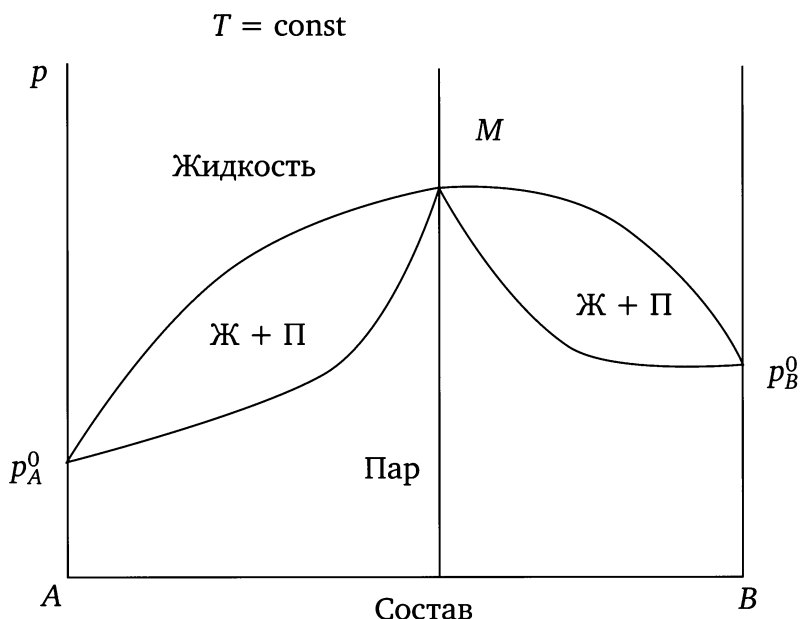


Рис. 4.7. Фазовая диаграмма «состав — давление пара» для азеотропной смеси

## 4.5. Диаграмма «состав — температура кипения»

Изобарные диаграммы «состав — температура кипения» внешне похожи на «обратные» диаграммы «состав — давление пара». Это объясняется обратной пропорциональностью между давлением пара и температурой кипения (рис. 4.8). Смесь двух жидкостей кипит в некотором интервале температур, ибо по мере кипения ее состав изменяется.

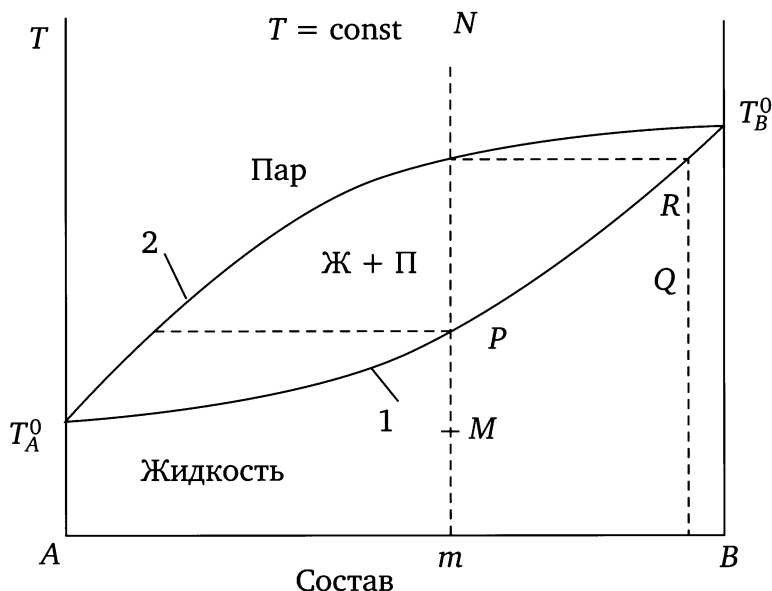


Рис. 4.8. Фазовая диаграмма «состав — температура кипения» двойных смесей:

$T_A^0, T_B^0$  — температуры кипения чистых компонентов

Кривая (1) — кривая жидкости — изображает температуры начала кипения растворов разных составов. Кривая (2) — линия пара — изо-

бражает температуры конца кипения. Между кривыми равновесная смесь жидкости и пара. Ниже кривой (1) поле жидкости, выше кривой (2) — поле пара. В остальном диаграммы «состав — давление пара» и «состав — температура кипения» сходны, так как они отражают равновесие и процесс перехода между одними и теми же фазами: жидким раствором и паром. Так, испарение раствора (точка  $M$ ) состава  $t$  начинается при температуре, соответствующей точке  $P$ . По мере испарения сопряженные составы раствора и пара изменяются вдоль кривой жидкости и пара. Количество жидкости уменьшается, а количество пара увеличивается. При температуре, соответствующей точке  $N$ , испарение заканчивается, при более высокой температуре существует только один пар.

Если компоненты системы образуют азеотроп, то диаграмма имеет вид, представленный на рис. 4.9. Необходимо отметить, что азеотропные системы не являются химическими соединениями. Это можно доказать тем, что с изменением давления изменяется не только температура кипения азеотропной смеси, но и ее состав, т. е. это уже не химическое соединение. Следовательно, варьируя давление, можно изменить состав азеотропной смеси. Например, при понижении давления до 100 мм рт. ст. смесь  $C_2H_5OH-H_2O$  кипит при температуре  $T_{кип}^0 = 34,2\text{ }^{\circ}C$  и выделяется азеотроп, содержащий 99,6 % молярных спирта.

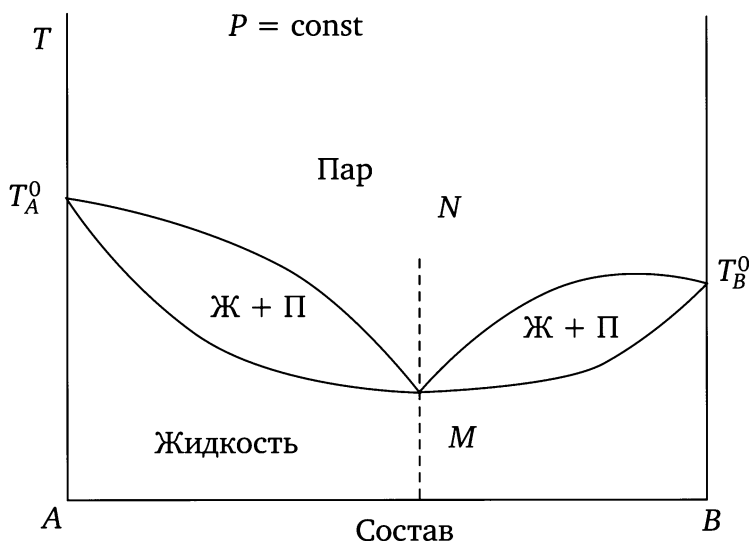


Рис. 4.9. Фазовая диаграмма «состав — температура кипения» азеотропной смеси, имеющей минимальную температуру кипения

## 4.6. Дистилляция и ректификация

**Дистилляция** — это процесс разделения раствора на составные части путем перегонки, основанный на различии составов жидкости и пара при равновесии.

Различают однократную дистилляцию и многократную (фракционную) перегонку, или ректификацию. Простая перегонка производится

путем частичного испарения кипящей жидкости, непрерывного отвода и конденсации образовавшихся паров. Полученный конденсат называют дистиллятом, а остаток неиспаренной жидкости называют кубовым остатком. Простая перегонка применяется, когда не требуется полного разделения смеси.

Более эффективна фракционная перегонка, она сводится к многократному повторению простых перегонки с получением промежуточных фракций и их последующей перегонке. Можно соединить эти многочисленные операции в один непрерывно протекающий процесс «испарение — конденсация». Такая непрерывная автоматизированная дробная перегонка называется **ректификацией**, а аппарат, в котором она производится, — **ректификационной колонной**.

Рассмотрим диаграмму «состав — температура кипения» двойных смесей (рис. 4.10).

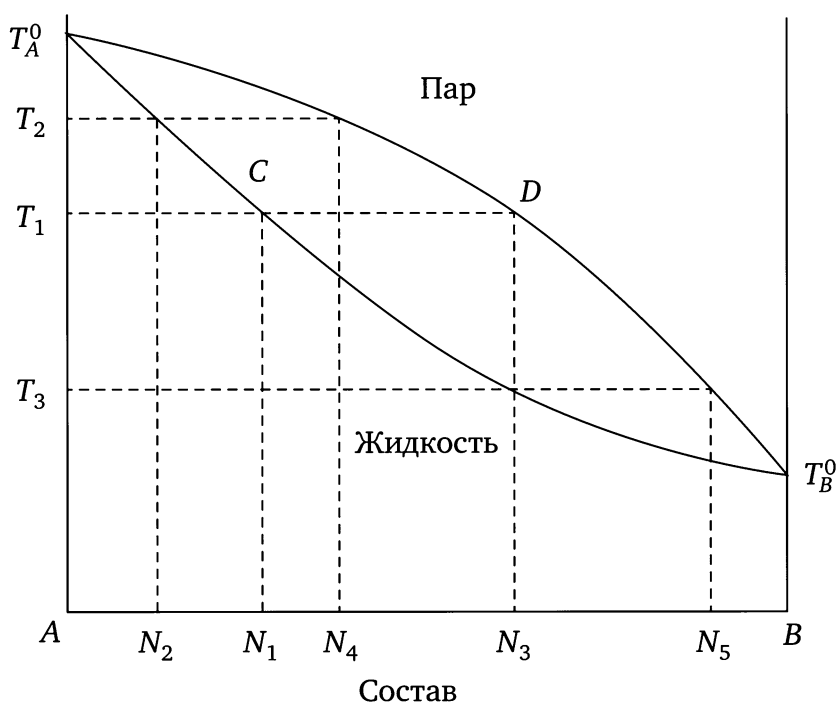


Рис. 4.10. Фазовая диаграмма «жидкость — пар», поясняющая принцип фракционной перегонки двухкомпонентной смеси

Если нагревать раствор состава  $N_1$ , то кипение его начнется, когда температура будет  $T_1$ . Пар, равновесный с этим раствором, обладает составом  $N_3$ . Он более богат компонентом  $B$ , чем жидкий раствор, поэтому после испарения некоторого количества раствора остающаяся часть его становится богаче компонентом  $A$  и имеет, например, состав  $N_2$ . Раствор такого состава будет кипеть при температуре  $T_2$ . Пар, находящийся в равновесии с этим раствором, обладает составом  $N_4$ . Он более богат компонентом  $B$ , чем раствор. Поэтому остаток раствора обогащается компонентом  $A$  и температура кипения повышается. В результате в остатке будет содержаться практически чистый компонент  $A$  и температура кипения достигает  $T_A^0$ .

Обратимся теперь к парам. Если пар состава  $N_3$  сконденсировать и полученный конденсат подвергнуть, в свою очередь, дистиляции, то он будет кипеть при температуре  $T_3$  и пар его состава  $N_5$  будет еще более богат компонентом  $B$ . Продолжая такой процесс конденсации и дистиляции, можно достичь того, что выделяющийся пар будет представлять собой практически чистый компонент  $B$ . Таким образом, любую двойную смесь можно разделить путем дистиляции на чистые компоненты.

Рассмотрим процесс дистиляции растворов, образующих азеотроп (рис. 4.11).

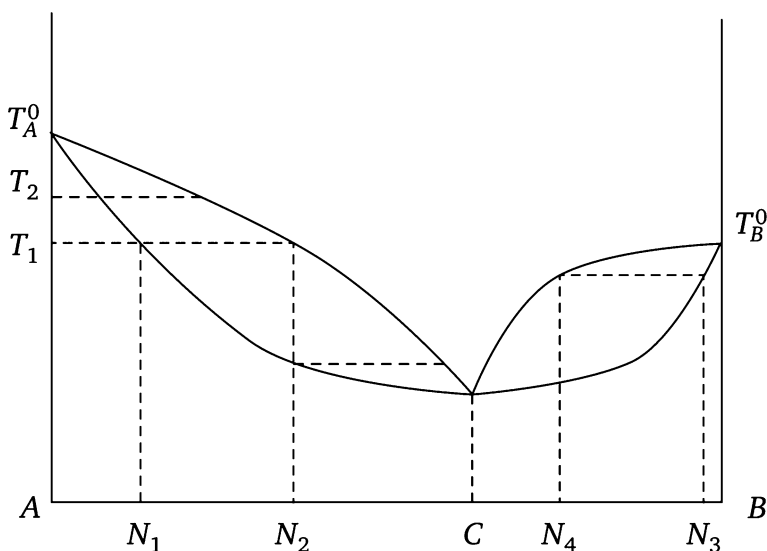


Рис. 4.11. Диаграмма «состав — температура кипения» системы с азеотропной точкой

Если раствор, имеющий состав, промежуточный между  $A$  и  $C$  (т. е. отличный от состава азеотропа, например состав  $N_1$ ), подвергнуть дистиляции, то пар, находящийся в равновесии с раствором, будет иметь состав  $N_2$ , т. е. будет содержать больше компонента  $B$ , чем раствор. Остаток же, обогащаясь компонентом  $A$ , будет кипеть при более высокой температуре, например  $T_2$ . Продолжая дистиляцию, можно достигнуть того, что в остатке будет содержаться чистый компонент  $A$ . Чистый же компонент  $B$  из раствора состава  $N_1$  получить аналогичным путем не удастся. При повторной конденсации и дистиляции пара можно достигнуть состава  $C$ . Пар такого состава при конденсации дает жидкость такого же состава  $C$ , и новая дистиляция приведет опять к пару того же состава  $C$ , так как в азеотропных растворах состав пара равен составу жидкости. Таким образом, раствор состава  $N_1$  можно разделить перегонкой только на чистый компонент  $A$  и азеотропный раствор  $C$ . Этот вывод относится ко всем растворам, промежуточным по составу между  $A$  и  $C$ .

Рассуждая подобным образом, можно показать, что любой раствор, обладающий составом, промежуточным между  $C$  и  $B$ , путем такой дистиляции можно разделить только на чистый компонент  $B$  и азеотропный раствор состава  $C$ .

## 4.7. Давление насыщенного пара в системах с ограниченной взаимной растворимостью компонентов. Перегонка с водяным паром

Если мы имеем две взаимно нерастворимые жидкости, то они ведут себя независимо друг от друга. Испарение каждой жидкости идет так, как будто вторая жидкость отсутствует. Поэтому суммарное давление будет:

$$p_{\text{общ}} = p_A^0 + p_B^0.$$

Температура кипения всех смесей в такой системе постоянна, пока имеется хоть небольшое количество обеих жидких фаз, и температура эта будет ниже температур кипения чистых компонентов.

Рассмотрим систему взаимно нерастворимых жидкостей (бромбензол — вода).

Из графика (рис. 4.12) ясно, что перегонка смеси ( $p_{\text{общ}}$ ) происходит при температуре меньше  $100^\circ\text{C}$ . Это явление лежит в основе перегонки с водяным паром, которая часто используется для перегонки органических веществ с высокой температурой кипения и разлагающихся при нагревании.

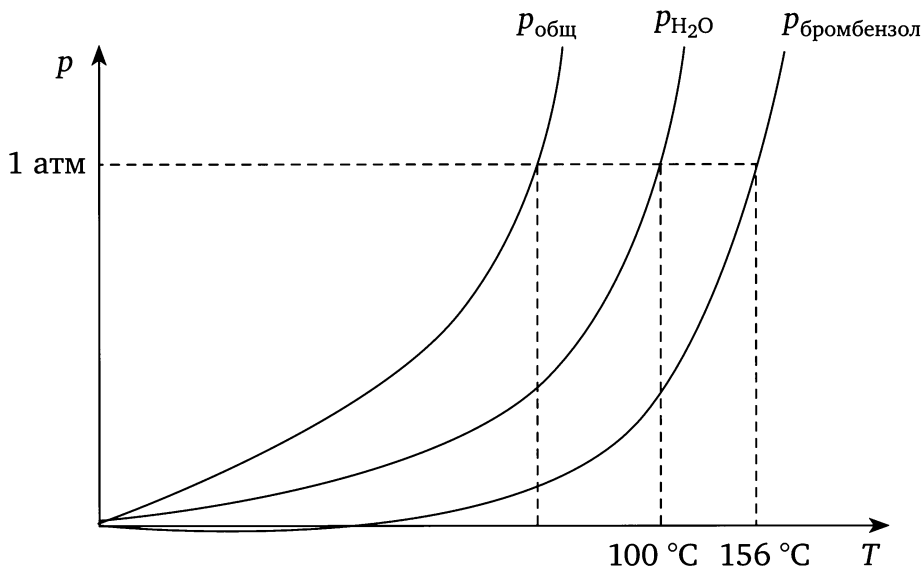


Рис. 4.12. Диаграмма «состав — давление пара» в системах с ограниченной взаимной растворимостью компонентов

Будем считать, что перегоняемые пары подчиняются закону идеальных газов:  $p_A V = n_A R T$ ;  $p_B V = n_B R T$ . Имеем  $p_A = p_A^0$  и  $p_B = p_B^0$  — так как жидкости не смешиваются,

$$p_A^0 V = n_A R T; \quad (4.3)$$

$$p_B^0 V = n_B R T. \quad (4.4)$$

Разделим (4.3) на (4.4):

$$\frac{p_A^0}{p_B^0} = \frac{n_A}{n_B} = \frac{g_A}{M_A} \cdot \frac{M_B}{g_B},$$

где  $g$  — вес компонента;  $M$  — молярная масса.

Если компонент  $A$  — вода, а  $B$  — вещество, перегоняемое с водяным паром, то

$$\frac{g_{\text{H}_2\text{O}}}{g_B} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^0}{p_B^0} \cdot \frac{18}{M_B}.$$

Левая часть уравнения выражает так называемый расходный коэффициент водяного пара — количество водяного пара (воды) в весовых единицах, необходимое для перегонки одной весовой единицы перегоняемого вещества. Из уравнения ясно, что это количество будет тем больше, чем ниже давление насыщенного пара перегоняемой жидкости и чем меньше ее молярная масса.

## 4.8. Растворимость газов в жидкостях. Закон Генри

По своей природе и свойствам растворы газов в жидкостях ничем не отличаются от других жидких растворов. Обычно концентрация газов в этих растворах незначительна и растворы являются разбавленными. Исключение составляют отдельные системы, в которых растворимость оказывается весьма большой вследствие химического взаимодействия растворяемого газа с растворителем, как, например, в растворах  $\text{NH}_3$  или  $\text{HCl}$  в воде.

Растворение газа в жидкости часто называют **абсорбцией газа**. Растворимость газов сильно зависит от давления и температуры, от природы газа и растворителя.

**Закон Генри:** *при постоянной температуре растворимость данного газа в данном растворителе прямо пропорциональна давлению газа над раствором:*

$$c = k \cdot p,$$

где  $c$  — молярная концентрация газа в жидкости (грамм-моль на 1000 г растворителя);  $k$  — коэффициент пропорциональности, характеризующий растворимость;  $p$  — парциальное давление газа над раствором.

Закон Генри применим только к сильно разбавленным растворам. Для большинства газов при  $p < 1$  атм отклонение от закона Генри составляет 1—3 %. Этот закон справедлив только для невысоких давлений. При повышении давления наблюдаются отклонения от закона Генри, которые выражаются в том, что с ростом давления растворимость растет, но не всегда пропорционально давлению. Процесс растворения сопровождается увеличением объема и поглощением или выделением

тепла. В большинстве случаев растворение газов есть экзотермический процесс сольватации молекул газа молекулами растворителя. Поэтому согласно принципу Ле Шателье растворимость газов уменьшается при нагревании и увеличивается при охлаждении. Некоторые газы, например водород, растворяются с поглощением температуры; растворимость водорода с повышением температуры увеличивается.

Неполярные газы лучше растворяются в неполярных растворителях, а полярные — в полярных. В растворах электролитов, как показано в работах И. М. Сеченова (изучал растворимость  $\text{CO}_2$  в крови), растворимость газов меньше, чем в чистой воде. Растворимость газов уменьшается в присутствии солей, так как при растворении соли образуются гидратные оболочки вокруг ионов и количество свободной воды уменьшается. И. М. Сеченов установил важное соотношение, выражающее влияние концентрации электролита (соли) в растворе на растворимость газа:

$$\ln(S_0/S) = k \cdot [\text{соль}],$$

где  $S_0$  — растворимость данного газа в воде;  $S$  — растворимость газа в растворе электролита (соли);  $k$  — эмпирическая постоянная, зависящая от природы газа, электролита и температуры;  $[\text{соль}]$  — концентрация соли.

Явление понижения растворимости газов в растворах электролитов называется эффектом высаливания. Этот эффект увеличивается при увеличении заряда иона.

## 4.9. Закон распределения Нернста. Экстракция из растворов

Если взять две несмешивающиеся жидкости (вода и эфир) и добавить к смеси третий компонент (уксусная кислота), то этот третий компонент распределится в обеих жидкостях, причем отношение концентрации уксусной кислоты в водном слое к концентрации уксусной кислоты в эфирном слое не будет зависеть от общей концентрации кислоты.

Если  $C, C', C'', C'''$  — концентрации уксусной кислоты, то

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{C'_A}{C'_B} = \frac{C''_A}{C''_B} = \frac{C'''_A}{C'''_B} = \text{const.}$$

Отношение обозначается  $K$  — коэффициент распределения.

**Закон распределения Нернста:** *отношение концентраций третьего компонента в двух равновесных жидких фазах при постоянной температуре есть величина постоянная,*

$$\frac{C_A}{C_B} = K,$$

т. е.  $C_A$  и  $C_B$  могут меняться, но их отношение есть величина постоянная.



Это отношение справедливо, когда величина молекул третьего компонента в обоих растворителях одна и та же. В случае ассоциации и диссоциации уравнение Нернста приобретет вид

$$\frac{C_A^n}{C_B} = K,$$

$$n = \frac{\text{средний молекулярный вес 3-го компонента в растворе } B}{\text{средний молекулярный вес 3-го компонента в растворе } A}.$$

Закон распределения имеет ряд важных применений. Наиболее важные из них — жидкофазная хроматография и экстракция растворителем.

**Экстракция** — процесс извлечения растворенного вещества из раствора путем обработки раствора другим растворителем (экстрагентом).

Пусть в объеме раствора  $V_1$  находится  $g_0$  грамм растворенного вещества, которое надо извлечь другим растворителем объема  $V_2$ . Тогда после первой экстракции в растворе останется  $g_1$  грамм вещества, а будет проэкстрагировано  $g_0 - g_1$  вещества.

Применим закон распределения Нернста:

$$C_A = \frac{g_1}{V_1}, C_B = \frac{g_0 - g_1}{V_2},$$

где  $C_A$  — концентрация вещества в растворе после экстракции;  $C_B$  — концентрация вещества в растворителе. Имеем

$$K = \frac{C_A}{C_B} = \frac{g_1}{V_1} \cdot \frac{V_2}{g_0 - g_1}.$$

Решим это уравнение относительно  $g_1$ :

$$g_1 = g_0 \cdot \frac{kV_1}{kV_1 + V_2}.$$

Если проведем вторую экстракцию тем же объемом растворителя  $V_2$ , то  $g_2$  — количество вещества, которое осталось в растворе после второй экстракции:

$$g_2 = g_1 \cdot \frac{kV_1}{kV_1 + V_2},$$

или

$$g_2 = g_0 \cdot \left( \frac{kV_1}{kV_1 + V_2} \right)^2.$$

Проведем  $n$  экстракций:

$$g_n = g_0 \cdot \left( \frac{kV_1}{kV_1 + V_2} \right)^n,$$

где  $g_n$  — количество вещества, которое осталось в растворе после  $n$  экстракций:

$$g_{\text{экстр}} = g_0 - g_n = g_0 \cdot \left[ 1 - \left( \frac{kV_1}{kV_1 + V_2} \right)^n \right].$$

*Наиболее эффективно проводить экстракцию не сразу всем количеством растворителя, а малыми порциями большое число раз.*

## 4.10. Температура замерзания разбавленных растворов

Раствор, в отличие от чистой жидкости, не отвердевает целиком при одной температуре. Отвердевание раствора происходит на протяжении некоторого интервала температур. Кристаллы начинают выделяться при какой-то одной температуре; по мере понижения температуры количество их растет, пока весь раствор не отвердеет.

Температурой начала кристаллизации раствора называется температура, при которой кристаллы растворителя находятся в равновесии с раствором данного состава. Температуру начала кристаллизации называют также температурой замерзания раствора.

Опыт показывает, что разбавленный раствор замерзает при температуре более низкой, чем чистый растворитель. Так, морская вода замерзает не при  $0^\circ\text{C}$ , а при более низкой температуре. Для характеристики температуры замерзания введем величину понижения температуры замерзания  $\Delta T_3$ , определяя ее как разность между температурами замерзания чистого растворителя  $T_3^0$  и раствора:  $\Delta T_3 = T_3^0 - T_3$ .

Рассмотрим диаграмму на рис. 4.13. На ней:

ОА — зависимость давления насыщенного пара чистой воды от температуры;

ОВ — температурная зависимость давления насыщенного пара над льдом;

$C_1, C_2, C_3$  — кривые, представляющие давление насыщенного пара над растворами различных составов ( $C_1 < C_2 < C_3$ );

точка О — равновесие жидкости ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и льда.

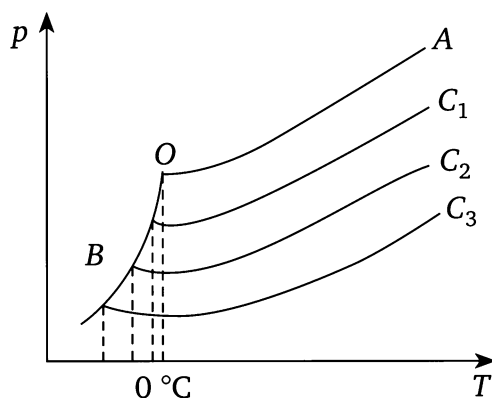


Рис. 4.13. Понижение температуры замерзания растворов

В 1882 г. Ф.-М. Рауль опытным путем установил, что в достаточно разбавленных растворах понижение температуры замерзания ( $\Delta T_3$ ) пропорционально понижению давления пара и, следовательно, пропорционально концентрации растворенного вещества в растворе:

$$\Delta T_3 = K \cdot m,$$

где  $m$  — концентрация растворенного вещества, обычно выражается в молях на 1000 г растворителя (т. е. моляльность);  $K$  — коэффициент пропорциональности, является величиной постоянной, характеризующей природу растворителя. Он называется *криоскопической постоянной* (молекулярное понижение температуры замерзания).

Так, для воды  $K_{\text{вода}} = 1,86 \text{ К} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$ ; для бензола  $K_{\text{бензол}} = 5,12 \text{ К} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$ .

Для бесконечно разбавленных растворов

$$K = \frac{R(T_3^0)^2}{1000 \cdot L_{\text{пл}}},$$

где  $T_3^0$  — температура замерзания растворителя [К];  $L_{\text{пл}}$  — удельная теплота плавления растворителя [кал/г].

## 4.11. Температура кипения разбавленных растворов

Чистая жидкость или раствор кипят при той температуре, при которой давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению. Если рассматривать растворы нелетучего вещества в летучих растворителях, то температура кипения таких растворов всегда выше температуры кипения чистого растворителя при том же давлении.

Рассмотрим диаграмму на рис. 4.14.

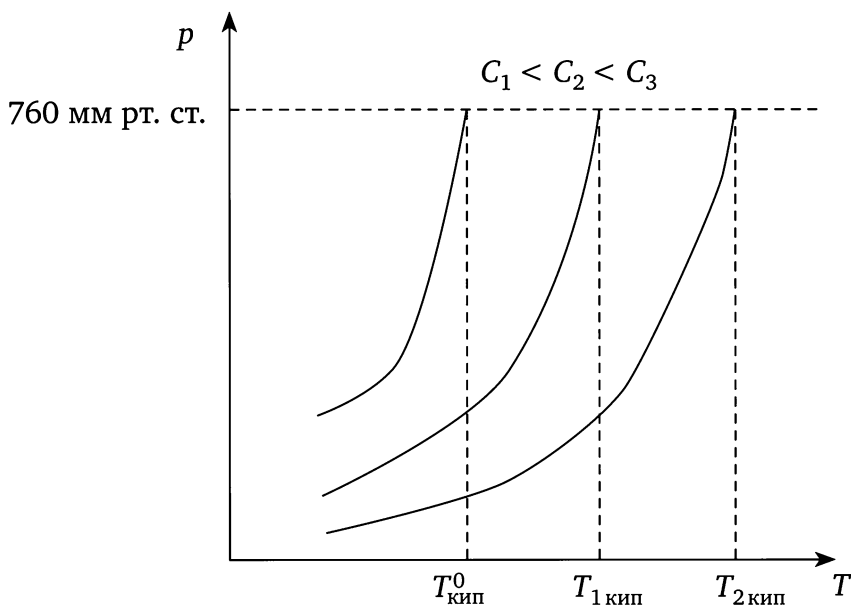


Рис. 4.14. Повышение температуры кипения раствора при атмосферном давлении

Пусть внешнее давление равно 760 мм рт. ст. Точки пересечения кривых давлений пара изобарой ( $p = 760$  мм рт. ст.) будут температурами кипения жидкостей разного состава. Для растворов эти температуры являются более высокими, чем для чистого растворителя, и разность между ними будет тем большей, чем выше концентрация раствора.

Опытным путем установлено, что в достаточно разбавленных растворах повышение температуры кипения пропорционально понижению давления насыщенного пара и, следовательно, концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^0 = E \cdot m,$$

где  $m$  — моляльность раствора;  $E$  — коэффициент пропорциональности, называется *эбулиоскопической постоянной* или молекулярным повышением температуры кипения.

Для воды  $E_{\text{вода}} = 0,52 \text{ К} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$ .

Для бензола  $E_{\text{бензол}} = 2,64 \text{ К} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$ .

Можно показать, что

$$E = \frac{R(T_{\text{кип}}^0)^2}{1000 \cdot L_{\text{исп}}},$$

где  $T_{\text{кип}}^0$  — температура кипения чистого растворителя [К];  $L_{\text{исп}}$  — удельная теплота испарения растворителя [кал/г].

## 4.12. Криоскопия и эбулиоскопия

Уравнениями, выражающими зависимость понижения температуры замерзания и повышения температуры кипения, удобно пользоваться для определения молярной массы растворенного вещества. Для проведения опыта выбирают подходящий растворитель с известной криоскопической или эбулиоскопической постоянной. Далее приготавливают раствор не слишком большой концентрации (не более 0,5 М) и точно измеряют понижение  $T_{\text{зам}}$  или повышение  $T_{\text{кип}}$ :

$$M = K \cdot \frac{g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T_3},$$

где  $g$  — вес растворенного вещества;  $G$  — вес растворителя;  $M$  — молярная масса;  $K$  — криоскопическая постоянная.

Метод определения молярной массы по понижению точки замерзания называется **криоскопией**, а метод, основанный на измерении повышения  $T_{\text{кип}}$ , — **эбулиоскопией**.

Криоскопия используется чаще, так как легче точно измерить понижение температуры замерзания, чем повышение температуры кипения.

### 4.13. Осмос. Осмотическое давление

**Осмос** — самопроизвольный переход растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой перегородкой (животного, растительного или искусственного происхождения).

Осмотическое давление определяется в осмометре (рис. 4.15), основной частью которого является полупроницаемая перегородка из материала, способного пропускать только молекулы растворителя, но не растворенного вещества.

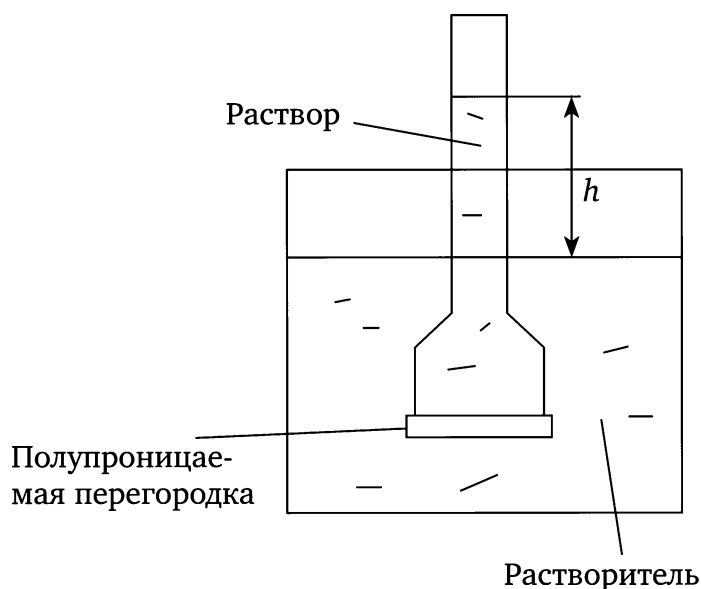


Рис. 4.15. Осмометр

В 1848 г. Ж.-А. Нолле впервые обнаружил это явление: переход воды в раствор сахара через бычий пузырь. По одну сторону перегородки находится ячейка с раствором, по другую — с чистым растворителем. Вследствие диффузии растворитель проникает через полупроницаемую перегородку в обе стороны, но сначала — быстрее — в ячейку с раствором. Растворитель будет подниматься по трубке, соединенной с внутренним сосудом. При некоторой высоте  $h$  столба раствора наступит равновесие и подъем жидкости в трубке прекратится. Давление, которое отвечает такому равновесию, называется осмотическим давлением.

**Осмотическое давление** (обозначается « $\pi$ ») равно тому давлению, которое нужно приложить к раствору, чтобы привести его в равновесие с чистым растворителем, отделенным от него полупроницаемой перегородкой.

Осмотическое давление зависит от концентрации раствора и может быть очень большим. Так, 6%-ный раствор сахара имеет осмотическое давление 60 кПа; морская вода — 2840 кПа, рассолы некоторых озер — 20260 кПа. Осмотическое давление крови высших животных — 760—810 кПа. Осмос играет важную роль в жизнедеятельности животных и растительных организмов (движение соков в растениях, осмотическое давление обеспечивает упругость клетки — тургор).

В 1887 г. Я. Вант-Гофф пришел к выводу, что между состоянием вещества в очень сильно разбавленном растворе и газовым состоянием того же вещества имеется формальное количественное сходство, несмотря на то что характер движения молекул растворенного вещества в жидкости отличается от движения молекул газа.

В частности, Вант-Гофф показал, что:

1) при  $T = \text{const}$  осмотическое давление прямо пропорционально концентрации растворенного вещества или обратно пропорционально молярному объему растворенного вещества (аналогия с законом Бойля);

2) при данной концентрации осмотическое давление пропорционально абсолютной температуре (аналогия с законом Гей-Люссака);

3) при одинаковой температуре и одинаковой концентрации разные вещества имеют одно и то же осмотическое давление (аналогия с законом Авогадро).

Таким образом, осмотическое давление разбавленных растворов подчиняется закону для идеальных газов, и состояние этих растворов выражается уравнением Вант-Гоффа, которое по форме совпадает с уравнением Менделеева — Клапейрона ( $pV = nRT$ ):

$$\pi = \frac{n}{V} RT = CRT,$$

где  $\pi$  — осмотическое давление раствора;  $n$  — число молей растворенного вещества;  $V$  — объем раствора;  $C$  — концентрация растворенного вещества;  $R$  — газовая постоянная.

*Осмотическое давление равно тому газовому давлению, которым обладало бы растворенное вещество, если бы, находясь в газообразном состоянии при той же температуре, оно занимало тот же объем, который занимает раствор.*

В разбавленных растворах осмотическое давление не зависит от природы растворенного вещества и растворителя, а определяется только его концентрацией.

Уравнение Вант-Гоффа используется в осмометрии для определения молярной массы различных неэлектролитов, в том числе высокомолекулярных соединений. В этом случае концентрация  $C$  в уравнении Вант-Гоффа заменяется на моляльную концентрацию растворенного вещества ( $m_b$ )

$$m_b = \frac{g \cdot 1000}{M \cdot G},$$

где  $g$  — вес растворенного вещества;  $M$  — молярная масса растворенного вещества;  $G$  — вес растворителя.

Получаем

$$\pi = \frac{g \cdot 1000}{M \cdot G} RT,$$

откуда

$$M = \frac{g \cdot 1000}{\pi \cdot G} RT.$$

## 4.14. Коллигативные свойства растворов

**Коллигативными** называются свойства, которые не зависят от природы растворенного вещества, а определяются моляльной концентрацией.

К ним относятся осмотическое давление, относительное понижение давления пара над раствором, понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения. Величины коллигативных свойств прямо пропорциональны друг другу. Каждое из этих свойств может быть использовано для определения молярной массы растворенного вещества. Чаще используется криоскопия.

### Примеры решения задач

**Задача 1.** Рассчитайте состав раствора «бензол — толуол», который при нормальном давлении кипит при температуре 90 °С, а также состав образующегося пара (раствор считайте идеальным). Давления паров чистых бензола и толуола при 90 °С равны 1021 и 407 мм рт. ст. соответственно.

*Решение.* Молярную долю бензола в растворе находим по закону Рауля при условии, что общее давление пара в момент кипения равно атмосферному:

$$760 = 407 + (1021 - 407) \cdot N_{1ж},$$

откуда  $N_{1ж} = 0,575$ .

Молярная доля толуола в растворе равна  $N_{2ж} = 1 - N_{1ж} = 0,425$ .

Молярная доля бензола в паре равна

$$N_{1п} = \frac{P_1}{P} = \frac{N_{1ж} P_1^0}{P} = \frac{0,575 \cdot 1021}{760} = 0,772.$$

Соответственно, молярная доля толуола в паре равна  $N_{2п} = 1 - N_{1п} = 0,228$ .

**Задача 2.** Вычислите температуру замерзания, температуру кипения и осмотическое давление (при 298 К) раствора, содержащего 18 г глюкозы на 1 кг воды. Криоскопическая константа воды  $K = 1,86 \text{ К} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$ , эбулиоскопическая  $E = 0,52 \text{ К} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$ .

*Решение.* Определяем моляльную концентрацию раствора:

$$m_{\text{гл}} = \frac{g_{\text{гл}} \cdot 1000}{M_{\text{гл}} g_{\text{вод}}} = \frac{0,018 \cdot 1000}{180 \cdot 1} = 0,1 \text{ моль/кг}.$$

Определяем понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot m_{\text{гл}} = 1,86 \cdot 0,05 = 0,18 \text{ }^{\circ}\text{C},$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot m_{\text{гл}} = 0,52 \cdot 0,05 = 0,051 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Таким образом, раствор замерзает при  $-0,18 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , а кипит при  $100,05 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Для расчета осмотического давления примем, что молярная концентрация раствора равна его моляльной концентрации, т. е.  $c = 0,1 \text{ моль/дм}^3 = 100 \text{ моль/м}^3$ . При этом получаем:

$$\pi = cRT = 100 \cdot 8,314 \cdot 298 = 248\,000 \text{ Па} = 248 \text{ кПа}.$$

### Задачи для самостоятельного решения

1. Давления пара чистых  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  при  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  равны 353 мм рт. ст. и 215 мм рт. ст. Полагая, что они образуют идеальный раствор, рассчитайте давление пара и состав (в молярных долях) пара над раствором, состоящим из 1 моль  $\text{CHCl}_3$  и 1 моль  $\text{CCl}_4$ .

2. Рассчитайте состав раствора «этанол — метанол», который при нормальном давлении кипит при температуре  $63,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , а также состав образующегося пара. Раствор считайте идеальным. При данной температуре давление пара этанола равно 533 кПа, а метанола 1059 кПа.

3. Давления пара чистых бензола и толуола при  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  равны 51,3 и 18,5 кПа. При каком давлении закипит при  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  раствор, состоящий из 1 моль бензола и 2 моль толуола? Каков будет состав пара?

4. Константа Генри для  $\text{N}_2$  в воде при  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  равна  $6,12 \cdot 10^7 \text{ мм рт. ст.}$  Рассчитайте растворимость (в единицах моляльности)  $\text{N}_2$  в воде при  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  в условиях ее контакта с воздухом при нормальном давлении, считая объемную долю азота в воздухе равной 80 %.

5. Плотность 50 % (по массе) раствора этанола в воде при  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  равна  $0,914 \text{ г/см}^3$ . Рассчитайте парциальный молярный объем этанола в этом растворе, если парциальный молярный объем воды равен  $17,4 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

6. Молярную массу липида определяют по повышению температуры кипения. Липид можно растворить в метаноле или в хлороформе. Температура кипения метанола  $64,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , теплота испарения  $262,8 \text{ кал/г}$ . Температура кипения хлороформа  $61,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , теплота испарения  $59,0 \text{ кал/г}$ . Рассчитайте эбулиоскопические постоянные метанола и хлороформа. Какой растворитель лучше использовать, чтобы определить молярную массу с максимальной точностью?

7. Рассчитайте понижение температуры замерзания и осмотическое давление физиологического раствора (0,9%-ный водный раствор  $\text{NaCl}$ ) при условии, что кажущаяся степень диссоциации хлорида натрия в растворе равна 0,9. Криоскопическая постоянная воды  $1,86 \text{ К} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$ .



8. Раствор, содержащий 1,632 г трихлоруксусной кислоты в 100 г бензола, кристаллизуется при температуре на  $0,350\text{ }^{\circ}\text{C}$  ниже, чем чистый бензол. Определите, происходит ли диссоциация или ассоциация трихлоруксусной кислоты в бензольном растворе и в какой степени. Криоскопическая постоянная бензола  $5,12\text{ K}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{кг}$ .

9. Белок сывороточный альбумин человека имеет молярную массу  $69\text{ кг/моль}$ . Рассчитайте осмотическое давление раствора 2 г белка в  $100\text{ см}^3$  воды при  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  в паскалях и в миллиметрах столбика раствора. Примите плотность раствора равной  $1,0\text{ г/см}^3$ .

10. При  $288\text{ K}$  водный раствор янтарной кислоты, содержащий  $12,1\text{ г/л}$  кислоты, находится в равновесии с эфирным раствором, содержащим  $2,2\text{ г/л}$  кислоты. Какова концентрация эфирного раствора янтарной кислоты, который находится в равновесии с водным раствором, содержащим  $4,84\text{ г/л}$  кислоты?

# Глава 5

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ

### РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Электрохимия* изучает законы взаимодействия и взаимосвязи химических и электрохимических явлений и включает два раздела:

- 1) растворы электролитов;
- 2) электродные процессы и электродвижущие силы.

В этой главе мы познакомимся со свойствами слабых и сильных электролитов и процессами, происходящими в них при пропускании электрического тока.

#### 5.1. Проводники электрического тока

Проводники электрического тока делятся на два типа: проводники первого рода, или электронные проводники; проводники второго рода, или ионные проводники. Проводники первого и второго рода отличаются как по механизму электропроводности, так и по электропроводящим свойствам. В проводниках первого рода перенос электричества обусловлен движением электронов; в проводниках второго рода — движением ионов под действием внешнего электрического поля. К проводникам первого рода относятся металлы и их сплавы в твердом и расплавленном состояниях; к проводникам второго рода — водные растворы кислот, щелочей, солей; растворы этих веществ в растворителях с электропроводящими свойствами; расплавленные соли и щелочи.

Электропроводность проводников первого рода на несколько порядков выше, чем проводников второго рода. При повышении температуры электропроводность проводников первого рода уменьшается, а второго рода — увеличивается. Кроме проводников первого и второго рода, имеются смешанные проводники (растворы щелочных металлов в жидком аммиаке): перенос электричества в них осуществляется движением ионов и электронов.

*Электролиты* — это химические соединения, растворы которых обладают ионной проводимостью, т. е. являются проводниками второго рода.

## 5.2. Основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что в растворах электролитов истинная концентрация частиц не соответствует молярной концентрации, вследствие чего растворы электролитов не подчиняются законам Ф.-М. Рауля, Я. Вант-Гоффа и другим. Причина подобных отклонений объясняется теорией электролитической диссоциации С. Аррениуса (1887 г.).

1. Основная идея теории С. Аррениуса заключается в том, что в растворителях с высокой диэлектрической постоянной электролиты самопроизвольно распадаются на противоположно заряженные ионы (процесс электролитической диссоциации).

2. Электролиты диссоциируют не полностью, а частично. При этом в растворе устанавливается динамическое равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами:



Для электролитов константа равновесия называется константой диссоциации, которую можно выразить через концентрации и активности:

$K_d = [A^-][B^+]/[BA]$  — условная константа диссоциации,

$K_{да} = a_{A^-} \cdot a_{B^+} / a_{BA}$  — термодинамическая константа диссоциации ( $a$  — активности веществ).

Аррениус ввел понятие **степени диссоциации** ( $\alpha$ ), которая равна отношению числа диссоциированных молекул к общему числу растворенных молекул.

Если общая концентрация равна  $c$ , а степень диссоциации  $\alpha$ , то равновесные концентрации равны  $c_A^- = c_B^+ = c \cdot \alpha$ ;  $c_{BA} = c(1 - \alpha)$ . Тогда константа диссоциации выражается соотношением

$$K_d = (c \cdot \alpha) \cdot (c \cdot \alpha) / [c \cdot (1 - \alpha)],$$

или

$$K_d = c\alpha^2 / (1 - \alpha).$$

Эта формула является аналитическим выражением **закона разведения Оствальда**, согласно которому *константа диссоциации при постоянной температуре не зависит от концентрации раствора*. Для слабых электролитов степень диссоциации настолько мала, что ею можно пренебречь, следовательно,  $K_d = c\alpha^2$ .

Для растворов электролитов величина осмотического давления, понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения (коллативные свойства) определяются суммарной концентрацией частиц (ионов и недиссоциированных молекул). В 1886 г. Я. Вант-Гофф ввел понятие изотонического коэффициента  $i$ . Для растворов электролитов имеем

$$\pi = icRT, \pi_{\text{расч}} = cRT;$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = iKm, \Delta T_{\text{зам.расч}} = Km;$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = iEm, \Delta T_{\text{кип.расч}} = Em.$$

откуда  $i = \pi_{\text{набл}}/\pi_{\text{расч}} = \Delta T_{\text{зам.набл}}/\Delta T_{\text{зам.расч}} = \Delta T_{\text{кип}}/\Delta T_{\text{кип.расч}}$ .

Изотонический коэффициент  $i > 1$ , например для NaCl  $i \approx 2$ , для  $\text{CaCl}_2$   $i \approx 3$ .

С. Аррениус занимался изучением электропроводности растворов и установил, что раствор тех веществ, у которых  $i > 1$ , обладает электропроводностью, причем чем больше  $i$ , тем больше электропроводность. Аррениус показал, что степень диссоциации электролита можно связать с изотоническим коэффициентом. Если до диссоциации в растворе находилось  $N$  молекул электролита и степень диссоциации его равна  $\alpha$ , то число диссоциированных молекул равно  $\alpha \cdot N$ , а число недиссоциированных молекул будет  $N - \alpha \cdot N = N(1 - \alpha)$ . В общем случае каждая молекула растворенного вещества диссоциирует на  $v$  ионов, следовательно, число всех частиц (молекул и ионов) будет:

$$N(1 - \alpha) + v \cdot \alpha \cdot N = N[1 + \alpha(v - 1)],$$

где  $v$  — число ионов, на которое диссоциирует молекула растворенного вещества.

Осмотическое давление пропорционально числу частиц, т. е. наблюдаемое осмотическое давление ( $\pi_{\text{набл}}$ ) пропорционально  $N[1 + \alpha(v - 1)]$ , а расчетное ( $\pi_{\text{расч}}$ ) пропорционально  $N$ . Отсюда:

$$i = \pi_{\text{набл}}/\pi_{\text{расч}} = (N[1 + \alpha(v - 1)])/N = 1 + \alpha(v - 1),$$

$$\alpha = (i - 1)/(v - 1).$$

Степень диссоциации может принимать различные значения, она увеличивается по мере уменьшения концентрации и становится равной единице в бесконечно разбавленном растворе, т. е.  $\alpha \rightarrow 1$  при  $c \rightarrow 0$ .

По Аррениусу, в зависимости от величины  $\alpha$  электролиты делятся на слабые и сильные. Это деление условно. К **сильным** электролитам относятся вещества, молекулы которых полностью диссоциируют на ионы не только в разбавленном, но и в концентрированном растворе (сильные кислоты, сильные основания и большая часть солей). **Слабыми** называются электролиты, у которых в растворе диссоциирует только часть молекул (слабые кислоты, слабые основания и некоторые соли —  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCN}$ , большинство органических кислот, фенолы, из неорганических —  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCN}$ ). Степень диссоциации не является характеристикой. Сильные и слабые электролиты различаются качественно.

3. Третье положение не было сформулировано Аррениусом, но вытекает из его работ. Теория электролитической диссоциации Аррениуса

недостаточно объясняла многие свойства растворов электролитов, особенно растворов тех веществ, которые имеют ионное строение в твердом состоянии (например, галогениды щелочных металлов).

Не учитывалось также, что находящиеся в растворе ионы могут взаимодействовать с образованием сложных ассоциатов. Из работ Аррениуса вытекало, что между ионами отсутствуют силы взаимодействия (силы притяжения противоположно заряженных ионов), т. е. ионы ведут себя как молекулы идеальных газов — находятся в беспорядочном, хаотическом движении. Электропроводность растворов электролитов определяется тремя факторами: 1) концентрацией ионов; 2) скоростью их движения; 3) температурой. Из теории электролитической диссоциации Аррениуса следует, что скорость движения ионов является величиной постоянной, независимо от концентрации. Согласно теории электролитической диссоциации растворы электролита представляют собой механическую смесь, состоящую из заряженных ионов, недиссоциированных молекул и молекул растворителя. Таким образом, не объясняется основная сущность электролитической диссоциации.

### 5.3. Причины и механизм электролитической диссоциации

Д. И. Менделеев писал в «Основах химии», что теория электролитической диссоциации игнорирует взаимодействие частиц растворенного вещества между собой и с молекулами растворителя. Этот недостаток исправил И. А. Каблуков. Он пришел к заключению, что в растворах должны присутствовать не свободные ионы, а ионы с сольватной оболочкой из молекул растворителя, которые называются сольватами (гидраты — при взаимодействии с водой).

Первой стадией является образование продукта взаимодействия растворенного вещества и растворителя — процесс сольватации (в водных растворах — процесс гидратации). Многие вещества, например неорганические соли (KCl, NaCl и т. д.), в твердом состоянии имеют природное ионное строение, и кристалл в целом можно рассматривать как одну молекулу. Такие вещества называются **ионофорами**. При их растворении диполи воды ориентируются вокруг положительного и отрицательного ионов. Между ионами и диполями воды возникают силы взаимного притяжения. В результате связь между ионами ослабевает, происходит переход ионов из кристалла в раствор. При этом образуются гидратированные ионы, т. е. ионы, химически связанные с молекулами воды (рис. 5.1).

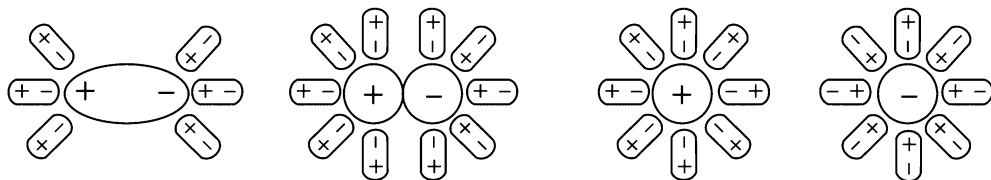


Рис. 5.1. Иллюстрация механизма электролитической диссоциации

Аналогично диссоциируют и электролиты, молекулы которых образованы по типу полярной ковалентной связи (полярные молекулы). Вокруг каждой полярной молекулы вещества также ориентируются диполи воды, которые своими отрицательными полюсами притягиваются к положительному полюсу молекулы, а положительными полюсами — к отрицательному полюсу. В результате этого взаимодействия связующее электронное облако (электронная пара) полностью смещается к атому с большей электроотрицательностью, полярная молекула превращается в ионную и затем легко образуются гидратированные ионы.

**Закон Кулона:** сила электрического притяжения между катионами и анионами в кристаллической решетке электролита обратно пропорциональна диэлектрической постоянной  $\epsilon$  вещества (растворителя):

$$F = q_1 \cdot q_2 / (r^2 \cdot \epsilon),$$

где  $q_1, q_2$  — величины зарядов ионов;  $r$  — равновесное расстояние между ионами.

Так как различные растворители имеют разные диэлектрические постоянные, то можно говорить о различной диссоциирующей силе растворителей.

**Правило Каблукова — Томпсона:** величина диссоциирующей силы растворителя прямо пропорциональна его диэлектрической постоянной.

Поэтому в растворителях с большей  $\epsilon$  (вода, жидкий HF, формамид и др.) электролиты легко распадаются на ионы. По величине диэлектрической постоянной различают растворители с низкой ( $\epsilon > 12$ ), средней ( $\epsilon = 12 \div 40$ ) и высокой ( $\epsilon > 40$ ) диэлектрической проницаемостью. Механизм электролитической диссоциации можно упрощенно представить следующим образом: каждый из ионов, находящихся на поверхности кристалла электролита, создает вокруг себя электростатическое поле. Полярные молекулы растворителя, попадая в среду действия этого поля, ориентируются, образуя вокруг иона сольватную оболочку. В результате межионная связь в кристалле ослабляется в  $\epsilon$  раз по сравнению с взаимодействием зарядов в пустоте. Тепловое движение молекул растворителя способствует отрыву сольватированных ионов друг от друга, т. е. происходит растворение с диссоциацией. Именно сольватация ионов препятствует обратному соединению ионов в молекулы.

Диссоциация электролита в растворе зависит не только от величины диэлектрической постоянной среды, но и от природы химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Сольватация происходит за счет ион-дипольного взаимодействия. Большую роль при этом играет образование донорно-акцепторных и водородных связей. Особое значение имеет участие в процессе протона. В связи с этим различают протонные и апротонные растворители. К первым относятся вода, спирты; ко вторым — бензол, толуол, четыреххлористый углерод.

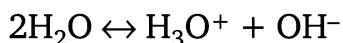
В зависимости от расстояния, на котором действуют силы, различают ближнюю (первичную) и дальнюю (вторичную) сольватацию. Ближняя сольватация состоит в образовании сольватного комплекса, в котором молекулы растворителя прочно связаны с ионом и перемещаются вместе с ним (сольватная оболочка). Дальняя сольватация характеризуется электростатическим взаимодействием образовавшегося сольватного комплекса с молекулами растворителя. Таким образом, процесс сольватации приводит к изменению свойств не только ионов, но и растворителя.

Состав сольватного комплекса зависит от природы иона, от его заряда, концентрации раствора, природы растворителя (диэлектрическая проницаемость) и химических свойств растворителя (способность отдавать или принимать протон).

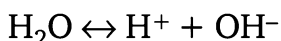
## 5.4. Диссоциация воды. Ионное произведение воды.

### Водородный показатель

Вода является типичным примером слабого электролита. Часто ее рассматривают как вещество, не диссоциирующее на ионы; однако в действительности вода в очень малой степени диссоциирует:



Водородные ионы  $\text{H}^+$  образуют в воде ионы гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , но для простоты будем говорить о водородном ионе  $\text{H}^+$ , что не отразится на выводах:



Для этого процесса константа диссоциации воды  $K_{\text{да}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} / a_{\text{H}_2\text{O}}$ . Для разбавленных растворов или для чистой воды активности могут быть заменены концентрациями:

$$K_{\text{д}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}].$$

Поскольку степень диссоциации воды очень мала ( $1,8 \cdot 10^{-9}$ ), то концентрацию недиссоциированных молекул можно принять равной молярной концентрации жидкой воды. Поэтому при  $T = \text{const}$  имеем  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ .

Произведение концентраций ионов  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$  называется **ионным произведением воды** и является постоянной величиной при неизменной температуре; при 298 К оно составляет  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{w}} = 10^{-14}$ .

Ионное произведение воды  $K_{\text{w}}$  увеличивается с ростом температуры, так как диссоциация воды — эндотермический процесс:  $K_{\text{w}}(100\text{ }^\circ\text{C}) = 6 \cdot 10^{-13}$ .

Кислотные и щелочные свойства растворов характеризуются активностями  $a_{\text{H}^+}$  и  $a_{\text{OH}^-}$  соответственно. Поскольку эти величины взаимосвязаны, то для характеристики кислотности и щелочности раствора используется активность водородных ионов. В кислых средах активность катионов водорода больше, чем в чистой воде, в щелочных — меньше. Обычно пользуются не самой величиной  $a_{\text{H}^+}$ , а так называемым водородным показателем. Понятие о водородном показателе введено С.-П. Зеренсеном (1909 г.), который под водородным показателем понимал отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода:  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ .

В настоящее время **водородным показателем** называется величина, характеризующая активность водородных ионов и численно равная отрицательному десятичному логарифму этой активности:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg c_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}.$$

Для разбавленных растворов  $\gamma_{\text{H}^+} = 1$ , поэтому для расчета pH таких растворов можно пользоваться концентрациями:  $\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+}$ . Надо помнить, что pH является логарифмической функцией концентрации ионов водорода и изменение pH на единицу соответствует десятикратному изменению концентрации ионов водорода. Значение  $\text{pH} < 7$  соответствует кислой среде;  $\text{pH} = 7$  — нейтральная среда;  $\text{pH} > 7$  — щелочная среда. С увеличением температуры pH уменьшается.

Водородный показатель изменяется в пределах от  $-1$  до  $19$ . Величины pH ниже нуля (отрицательная величина) и выше  $14$  возможны для растворов, более концентрированных, чем  $1 \text{ M}$  раствор сильной кислоты и сильного основания. Однако наиболее часто встречающиеся значения pH лежат в пределах от  $0$  до  $14$ . В настоящее время трудно найти отрасль науки или производства, в которой не использовались бы величины pH. Величина pH характеризует процессы жизнедеятельности животных и растений, кислотность почв. Величиной pH пользуются в гидрохимии и гидрологии.

## 5.5. Буферные растворы

На практике нередко возникает необходимость иметь раствор с устойчивым водородным показателем, не изменяющимся сильно от тех или других воздействий.

**Буферные растворы** — растворы с устойчивой концентрацией водородных ионов, т. е. с постоянным значением pH, которое почти не изменяется при разбавлении и очень мало изменяется при добавлении небольших количеств сильной кислоты или сильного основания.

К буферным растворам относятся:

1) растворы, образованные слабым основанием и солью этого основания с сильной кислотой. Например, аммиачный буфер:  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;



2) растворы, образованные слабой кислотой и солью этой кислоты с сильным основанием (пример — ацетатный буфер:  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ).

Рассмотрим для примера раствор, содержащий слабую кислоту и ее соль:

$\text{HA}$  — слабая кислота,  $\text{HA} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$

$\text{BA}$  — ее соль,  $\text{BA} \leftrightarrow \text{B}^+ + \text{A}^-$

$$K_d = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-} / a_{\text{HA}},$$

откуда

$$a_{\text{H}^+} = K_d \cdot a_{\text{HA}} / a_{\text{A}^-}.$$

Присутствие соли, которая диссоциирует в сильной степени, настолько увеличивает концентрацию анионов ( $\text{A}^-$ ), что диссоциация самой кислоты подавляется практически полностью. Реализуется **принцип Ле Шателье — Брауна** (1884 г.): *если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий равновесия (температура, давление, концентрация, внешнее электромагнитное поле), то в системе усиливаются процессы, направленные в сторону противодействия этим изменениям.*

Поэтому в вышестоящем выражении активность недиссоциированных молекул кислоты можно заменить общей концентрацией кислоты в растворе:

$$a_{\text{H}^+} = K_d \cdot [\text{кислота}] / [\text{соль}].$$

Логарифмируем данное выражение:

$$\lg a_{\text{H}^+} = \lg K_d + \lg([\text{кислота}] / [\text{соль}]),$$

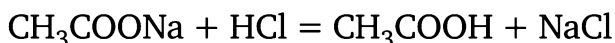
или

$$-\lg a_{\text{H}^+} = -\lg K_d + \lg([\text{соль}] / [\text{кислота}]).$$

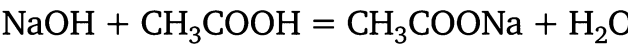
В обозначениях где  $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$ ,  $\text{pK} = -\lg K_d$  получаем

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg([\text{соль}] / [\text{кислота}]).$$

Из этого соотношения ясно, что водородный показатель зависит главным образом от отношения концентраций соли и кислоты. При разбавлении это отношение не изменяется. При добавлении небольших количеств сильной кислоты или щелочи  $\text{pH}$  буферного раствора меняется незначительно. Это связано с тем, что добавленная кислота или щелочь реагируют соответственно с солью или кислотой буферной смеси, например:



или



Соотношение между количеством кислоты и соли в растворе изменится, но это приводит к незначительному изменению pH по сравнению с небуферным раствором. Количественной мерой буферного действия является буферная емкость.

**Буферная емкость** определяется количеством грамм-эквивалентов сильной кислоты или щелочи, добавление которых к одному литру буферного раствора вызывает изменение pH буферного раствора на единицу.

Буферные растворы играют важную роль во многих технологических процессах. Они используются, например, при нанесении защитных покрытий, в производстве красителей, фотоматериалов и кожи. Кроме того, буферные растворы широко используются в химическом анализе и для калибровки pH-метров.

Многие биологические и другие системы зависят от содержащихся в них буферных растворов, которые поддерживают постоянство pH. Нормальные значения pH для некоторых из таких систем указаны в табл. 5.1. Например, pH крови в организме человека поддерживается в пределах от 7,35 до 7,45, несмотря на то что содержание диоксида углерода и, следовательно, угольной кислоты в крови может варьировать в широких пределах. Содержащийся в крови буфер представляет собой смесь фосфата, гидрокарбоната и белков. Наличие белкового буфера в составе слез поддерживает их pH приблизительно равным 7,4. В бактериологических исследованиях для поддержания постоянства pH культурных сред, используемых с целью выращивания бактерий, тоже приходится применять буферные растворы.

Таблица 5.1

**Значения pH для некоторых биологических систем и других растворов**

Система (раствор)	pH
Желудочный сок	1,6—1,8
Апельсиновый сок	2,6—4,4
Столовый уксус	3,0
Томатный сок	4,3
Моча	4,8—7,5
Слюна	6,35—6,85
Молоко	6,6—6,9
Кровь человека	7,35—7,45
Слезы	7,4
Белок куриного яйца	8,0
Морская вода	8,0

## 5.6. Растворы сильных электролитов

Сильные электролиты качественно отличаются от слабых электролитов.

1. Изучение свойств сильных электролитов показало, что сильные электролиты не только в разбавленных растворах, но и в растворах значительной концентрации полностью диссоциируют на ионы, т. е.  $\alpha = 1$  (постулировали П. Дебай, Е. Гюккель, Г. Льюис, 1923 г.). На это указывают:

а) отсутствие в спектрах комбинационного рассеяния света полос, отвечающих недиссоциированным молекулам;

б) строгое выполнение закона постоянства теплот нейтрализации.

В сильных электролитах вследствие полной диссоциации увеличивается число частиц в единице объема и уменьшается расстояние между ионами. Это приводит к притяжению противоположно заряженных ионов. В растворах сильных электролитов каждый ион окружен своей ионной атмосферой. Наличие ионных атмосфер сказывается на ряде свойств сильных электролитов: снижается скорость движения ионов, что, в свою очередь, приводит к понижению электропроводности. В концентрированных растворах сильных электролитов между заряженными ионами возникает взаимодействие не только электрического, но и химического порядка. Вследствие этого образуются ионные ассоциаты (двойники), которые имеют общую сольватную (гидратную) оболочку и передвигаются как одно целое. Но ассоциат не является молекулой, поэтому  $\alpha = 1$ . Ионные двойники могут ассоциировать со свободными ионами, образуя заряженные ассоциаты (тройники).

2. В теории сильных электролитов учитывается взаимодействие каждого иона со всеми остальными окружающими его ионами одного и другого знака. Образование ионных атмосфер и есть принципиальное отличие сильных электролитов (рис. 5.2).

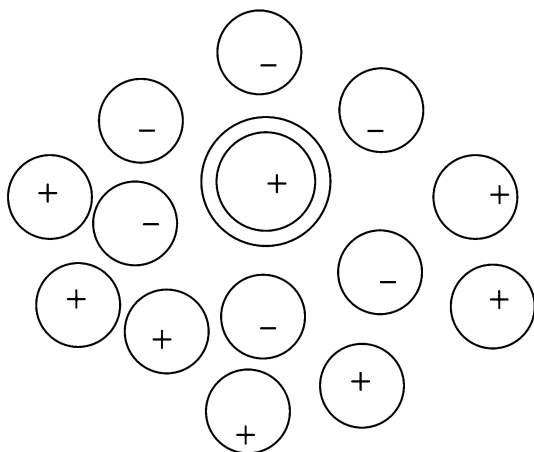


Рис. 5.2. Модель ионной атмосферы по Дебаю — Гюккелю

**Ионная атмосфера** — это сфера, в которой каждый ион преимущественно окружен ионами противоположного знака.

Ионные атмосферы перекрываются, так что центральный ион одной ионной атмосферы входит в состав ионной атмосферы другого центрального иона. В ионной атмосфере нет фиксированных положений иона, как это имеет место в ионных кристаллах, поэтому ионы непрерывно обмениваются местами друг с другом. Понятие ионной атмосферы носит статистический характер.

Сравним теории Аррениуса и Дебая — Гюккеля. Электропроводность растворов электролитов определяется двумя факторами: 1) концентрацией ионов; 2) скоростью их движения. Из теории электрохимической диссоциации Аррениуса (для слабых электролитов) следует, что скорость движения ионов является величиной постоянной, не зависящей от концентрации ( $W = \text{const}$ ). Но степень диссоциации не является постоянной величиной ( $\alpha \neq \text{const}$ ), она уменьшается с ростом концентрации, что приводит к уменьшению электропроводности. По теории Дебая — Гюккеля (для сильных электролитов), скорость зависит от концентрации ( $W \neq \text{const}$ ): с ростом концентрации уменьшается скорость движения ионов, что приводит к уменьшению электропроводности. При этом степень диссоциации — постоянная величина ( $\alpha = 1$ ).

Рассмотрим электропроводность сильных электролитов. Изменение подвижности ионов с концентрацией обусловлено двумя эффектами (рис. 5.3): электрофоретическим (катофоретическим) и релаксационным (эффект асимметрии).

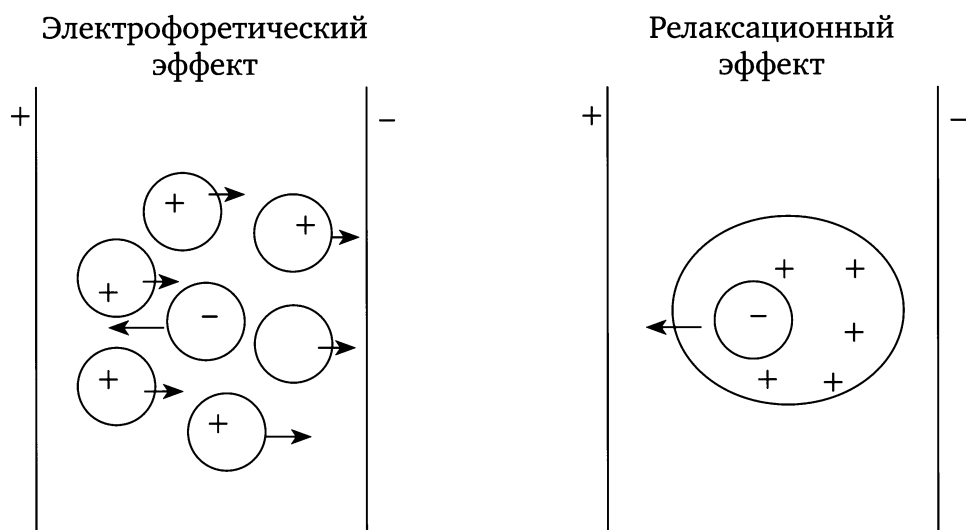


Рис. 5.3. Торможение движения рассматриваемого иона

В растворе все ионы движутся хаотично (если нет тока), при наложении внешнего электрического поля получаем преимущественное направление движения. Величина преимущественного движения ионов к соответствующему электроду называется **скоростью движения ионов**.

**Электрофоретический эффект** заключается в том, что под действием электрического поля ионы, составляющие ионную атмосферу, сами перемещаются в противоположную сторону вместе с сольватиру-

ющими их молекулами растворителя, что создает дополнительное торможение передвижению рассматриваемого иона.

**Релаксационный эффект** — это нарушение симметрии ионной атмосферы при движении иона. Ион частично выходит из своего окружения, но оно воссоздается в новом положении иона. Скорость, с которой происходит восстановление ионной атмосферы в новом месте, называется **временем релаксации**. Ионная атмосфера воссоздается не мгновенно. Следовательно, при движении иона сзади него в каждый данный момент концентрация ионов, несущих противоположный заряд, несколько выше, чем впереди него. Такая асимметрия ионной атмосферы тормозит движение иона.

Теория сильных электролитов позволяет количественно учесть эти эффекты. Реальность ионных атмосфер доказана эффектами Вина и Дебая. *Эффект Вина* доказывает существование электрофоретического эффекта. Если приложить к электролиту большую разность потенциалов ( $\sim 100$  тыс. В/см), то электропроводность повышается, так как при больших напряжениях на ионы действуют силы, которые достаточны для разрушения ионной атмосферы, поэтому ионы движутся как бы свободно.

*Эффект Дебая* (доказательство релаксационного эффекта) состоит в следующем: если наложить переменное поле с высокой частотой, то время одного колебания становится меньше времени релаксации и ионная атмосфера не успевает измениться при колебаниях иона, поэтому не происходит нарушения ее симметричности и торможение ионов падает. Это приводит к увеличению электропроводности.

## 5.7. Понятие об активностях и коэффициентах активности в теории сильных электролитов

В растворах неэлектролитов между молекулами в основном действуют силы Ван-дер-Ваальса, которые малы и быстро убывают с увеличением расстояния (обратно пропорционально шестой степени). В растворах электролитов силы взаимодействия убывают по закону Кулона, обратно пропорционально квадрату расстояния. Поэтому они больше и отклонения от идеальных растворов наблюдаются при гораздо меньших концентрациях, чем для растворов неэлектролитов. Таким образом, в термодинамических уравнениях для растворов электролитов уже при малых концентрациях надо пользоваться не концентрациями, а активностями. В растворе сильного электролита молекула полностью диссоциирует на ионы, и говорят об активностях ионов.

Энергетическое состояние вещества в растворе сильного электролита описывается уравнением (для реальной системы)

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a_{\pm},$$

где  $a_{\pm}$  — средняя активность раствора электролита,  $a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot c$ ;  $\mu_0$  — стандартный химический потенциал (при активности  $a_i = 1$ ).

Активности отличаются от концентраций только тем, что в них учитываются силы взаимодействия, существующие в растворах и не зависящие от природы растворенных частиц и их концентрации. Потому активность представляют как произведение концентрации на некоторый переменный фактор, называемый коэффициентом активности:

$$a_c = \gamma_c \cdot c; a_m = \gamma_m \cdot m; a_N = \gamma_N \cdot N,$$

где  $\gamma_c$  — молярный,  $\gamma_m$  — моляльный,  $\gamma_N$  — рациональный коэффициенты активности.

Коэффициент активности включает в себя поправку на силы взаимодействия. Вычислить активность определенного вида ионов, а следовательно, и его коэффициент активности из опытных данных невозможно, так как уравнения, которые можно было бы использовать для нахождения активностей, содержат не активность какого-либо одного вида ионов, а произведение активностей всех ионов данного электролита. Поэтому ввели понятие о средней активности как среднем геометрическом из активностей ионов, составляющих данный электролит.

Для электролита, распадающегося на  $v_+$  положительных и  $v_-$  отрицательных ионов, средняя активность будет равна

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-})^{1/v},$$

где  $v = v_+ + v_-$ .

Для бинарного электролита (например, NaCl)  $a_{\pm} = (a_+ \cdot a_-)^{1/2}$ .

По аналогии для среднего коэффициента активности имеем  $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-})^{1/v}$ .

Для бинарного электролита (NaCl)  $\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \cdot \gamma_-)^{1/2}$ .

При бесконечно большом разбавлении силы взаимодействия между частицами растворенного вещества становятся бесконечно малыми. В этих условиях активность ионов совпадает с концентрацией, а коэффициент активности равен единице независимо от способа его выражения. Так как коэффициенты активности характеризуют силы взаимодействия в условиях равновесия, для их расчета следует пользоваться результатами измерений, проведенных в растворах, находящихся в состоянии равновесия. Этому условию отвечают данные по определению величин осмотического давления, температур кипения и замерзания, давления насыщенного пара и т. п.

## 5.8. Ионная сила растворов

Изучение зависимости величин коэффициента активности, а также активностей от состава раствора привело Г. Льюиса и его сотрудников к установлению ряда важных эмпирических закономерностей и правил:

1) в области низких концентраций средние коэффициенты активности электролита определяются валентностью образующихся ионов

и не зависят от других свойств (например, в этих условиях средние коэффициенты активности  $\text{KBr}$ ,  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{HCl}$  одинаковы);

2) средние коэффициенты активности для очень разбавленных растворов зависят от общей концентрации всех присутствующих электролитов и от их валентностей, но не от химической природы электролитов.

В связи с этим Г. Льюис и П. Рендэлл ввели понятие **ионной силы растворов** ( $J$ ):

$$J = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2.$$

Было установлено также, что в разбавленных растворах сильных электролитов логарифм среднего коэффициента активности электролита линейно зависит от квадратного корня из ионной силы:

$$\lg \gamma_{\pm} = -hJ^{1/2}.$$

Это уравнение выражает **правило ионной силы**: *средний коэффициент активности любых электролитов в растворах с одинаковой ионной силой одинаков* (справедливо для разбавленных растворов при  $J = 0,02 \div 0,05$ ).

Электростатическая теория разбавленных растворов сильных электролитов, развитая П. Дебаем и Е. Гюккелем, позволяет теоретически вычислить средний коэффициент активности, молярную электропроводность сильных электролитов, а также теоретически обосновать правило ионной силы. При этом был сделан ряд предположений, справедливых для предельно разбавленных растворов:

1) единственной причиной, вызывающей отклонение свойств раствора электролита от идеального раствора, являются электростатические взаимодействия между ионами;

2) размер ионов не учитывался, т. е. рассматривали их как безразмерные точечные заряды;

3) электростатическое взаимодействие между ионами рассматривалось как взаимодействие между ионами и ионной атмосферой.

Для сильно разбавленных растворов электролитов имеем

$$\lg \gamma_{\pm} = -A \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot J^{1/2},$$

где  $A$  — константа, определяемая температурой и диэлектрической проницаемостью среды;  $z_1, z_2$  — заряды ионов.

Для разбавленного водного раствора  $\epsilon = 78,3$  и  $A = 0,509$ . Это уравнение применимо к сильно разбавленным растворам (не выше  $0,01$ — $0,05$  М) электролитов и называется **предельным законом Дебая и Гюккеля**. При выводе этого уравнения вместо реального центрального иона рассматривался точечный заряд.

Если учесть размер центрального иона, то получится более точное уравнение (выведено Дебаем и Гюккелем и справедливо для концентраций  $c = 0,1 \div 0,5$  М):

$$\lg \gamma_{\pm} = -(A \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot J^{1/2}) / (1 + d \cdot B \cdot J^{1/2}),$$

где  $d$  — средний эффективный диаметр ионов, находится из опыта;  $B$  — теоретический коэффициент ( $B = 0,33 \cdot 10^8$  для водных растворов при 25 °C).

Для более концентрированных растворов используют уравнение

$$\lg \gamma_{\pm} = -(A \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot J^{1/2}) / (1 + d \cdot B \cdot J^{1/2}) + qJ,$$

где  $q$  — коэффициент, определяемый экспериментально, он учитывает поляризацию дипольных молекул растворителя и гидратные оболочки ионов.

## 5.9. Скорость движения ионов

В отсутствие внешнего электрического поля ионы в растворе колеблются или движутся поступательно беспорядочно, так как все направления перемещения равновероятны. При наложении внешнего поля беспорядочность этого движения в основном сохраняется, но одно из направлений становится преимущественным — это движение к соответствующему электроду.

Величина преимущественного движения иона к соответствующему электроду при наложении внешнего поля называется **скоростью движения ионов**  $W$  [см/с].

Скорость движения ионов зависит от напряженности электрического поля, т. е. от градиента потенциала, который определяется отношением  $E/l$ , где  $E$  — разность потенциалов между электродами [В];  $l$  — расстояние между ними (см). В стандартных условиях градиент потенциала равен 1 В/см.

Скорости движения ионов, отнесенные к единице градиента потенциала, называются **абсолютными скоростями движения ионов**. Обозначают их  $W_+$  и  $W_-$ . Размерность абсолютной скорости — [см/с : В/см] = [см<sup>2</sup>/(В·с)].

Абсолютные скорости движения невелики и колеблются в интервале 0,0004—0,0008 см<sup>2</sup>/(В·с). Исключение составляют абсолютные скорости движения ионов водорода (гидроксония) и гидроксила (на порядок выше):

$$W_{H^+} = 0,00362 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с}); W_{OH^-} = 0,00205 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с}).$$

## 5.10. Числа переноса

Переносчиками тока в растворах электролитов служат ионы, но так как абсолютная скорость движения анионов и катионов в данном растворе неодинакова, то большую долю тока всегда переносят более быстрые ионы.



**Числа переноса** показывают, какая доля электричества переносится ионами данного вида. Обозначение:  $t_+$  — число переноса катиона,  $t_-$  — число переноса аниона. Они определяются соотношениями

$$t_+ = W_+ / (W_+ + W_-),$$

$$t_- = W_- / (W_+ + W_-),$$

при этом  $t_+ + t_- = 1$ .

Различие в скоростях движения катионов и анионов приводит к тому, что они переносят разные количества электричества, но это не влечет за собой нарушения электронейтральности раствора, а лишь изменяет концентрацию электролита у катода и анода. Числа переноса определяются по изменению концентрации электролита в катодном и анодном пространствах:

$$t_+ = c_{\text{ан}} / (c_{\text{ан}} + c_{\text{кат}}),$$

$$t_- = c_{\text{кат}} / (c_{\text{ан}} + c_{\text{кат}}).$$

## 5.11. Электропроводность растворов электролитов

**Электропроводностью** ( $L$ ) называют способность растворов электролитов проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля. Электропроводность есть величина, обратная электрическому сопротивлению:

$$L = 1/R.$$

Единицей электропроводности является сименс (См),  $[См] = [Ом^{-1}]$ .

Для определения электропроводности может использоваться кондуктометрическая ячейка — стеклянный сосуд без дна с двумя электродами известной площади ( $S$ ), прочно укрепленными на фиксированном расстоянии друг от друга ( $l$ ). Electrodes выполнены из платиновой черни. Ячейку погружают в раствор электролита. Сопротивление кондуктометрической ячейки измеряют при помощи специального устройства — мостика Уитстона (рис. 5.4). Скользящий контакт перемещается по проволочному сопротивлению до тех пор, пока осциллограф не зарегистрирует минимальный сигнал. В этом положении контакта (точка  $X$ ) сопротивление ячейки определяется соотношением

$$R_{\text{я}} = BX \cdot R_p / AX,$$

где  $R_p$  — сопротивление реостата.

После того как найдено сопротивление ячейки, можно вычислить электропроводность раствора. Отношение ( $l/S$ ) представляет собой постоянную величину, характерную для данной ячейки. Она называется постоянной, или константой, ячейки (сосуда). Постоянная сосуда ( $K$ )

является очень важной характеристикой ячейки. Она зависит от площади электродов, расстояния между ними, формы сосуда и объема раствора, проводящего ток. Вследствие того что в переносе электричества участвует заметно больший объем раствора, чем тот, который заключен между электродами, уровень жидкости, заливающейся в сосуд для измерения электропроводности, должен превышать край электродов примерно на два расстояния между электродами.

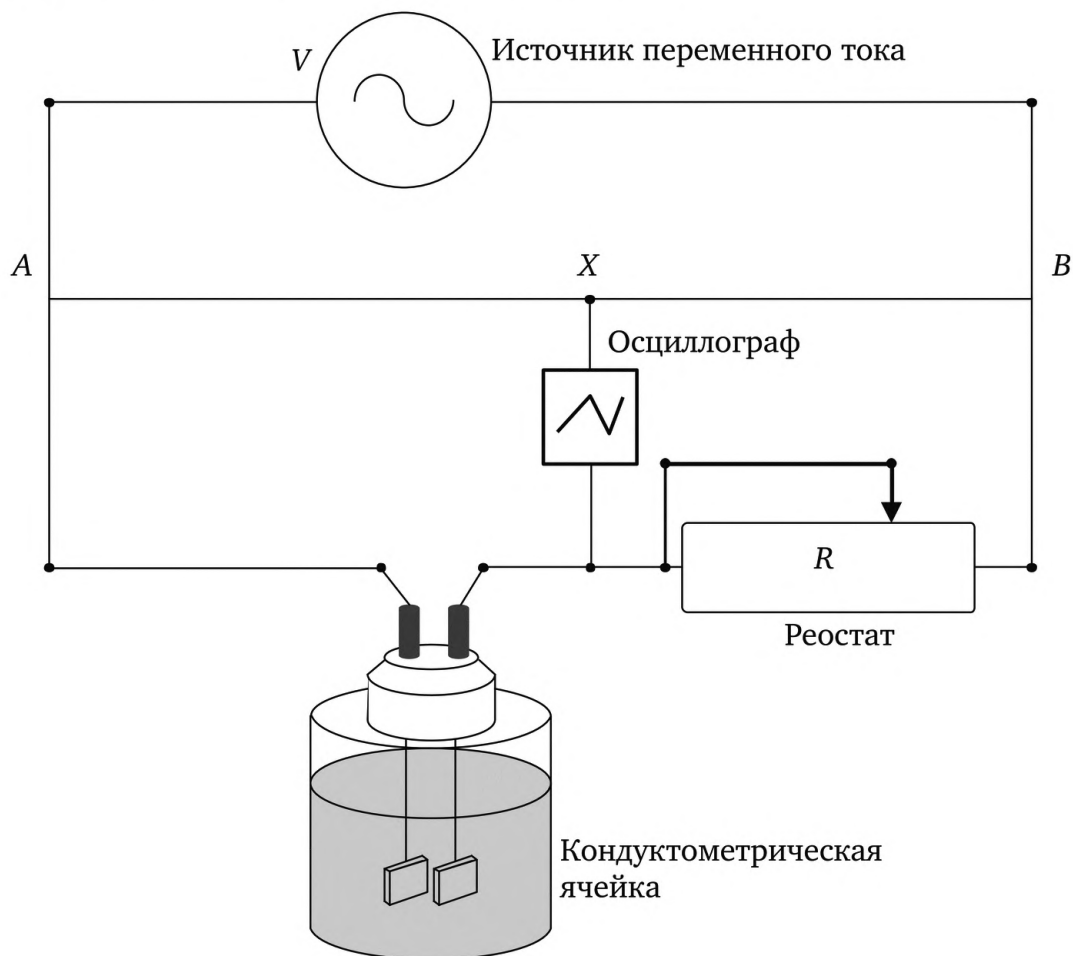


Рис. 5.4. Мостик Уитстона

Постоянную сосуда находят экспериментально по электрической проводимости стандартных растворов с хорошо известными значениями электропроводности (сопротивлениями —  $R$ ) в широкой области температур и концентраций. Обычно в качестве стандартных растворов используют водные растворы хлорида калия. Для определения константы сосуда измеряют сопротивление 0,02 М раствора KCl.

### 5.11.1. Удельная электропроводность

Различают удельную и молярную электропроводности. Удельная электропроводность является величиной, обратной удельному сопротивлению, и обозначается символом  $\chi$  (греческая «хи»). Таким образом,  $\chi = 1/\rho$ , где  $\rho$  — удельное сопротивление (измеряется в единицах Ом·м).

Если  $R = \rho l/S$ , где  $R$  — сопротивление проводника (Ом);  $l$  — длина проводника (м);  $S$  — площадь поперечного сечения ( $\text{м}^2$ ), то  $\rho = RS/l$ , откуда  $\chi = l/(SR)$ , размерность  $[\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}]$  либо  $[\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}]$ . Вместо этого могут использоваться  $[\text{См} \cdot \text{м}^{-1}]$  либо  $[\text{См} \cdot \text{см}^{-1}]$ .

**Удельной электропроводностью** называют электропроводность столбика раствора электролита длиной 1 см и поперечным сечением  $1 \text{ см}^2$ .

Если вместо отношения  $l/S$  использовать величину  $K [\text{см}^{-1}]$  — постоянную сосуда, которая характеризует геометрию электрода, то

$$\chi = K/R.$$

Электропроводность растворов электролитов зависит от скорости движения ионов, температуры и концентрации ионов.

**Зависимость удельной электропроводности от скорости движения ионов и температуры.** Пусть электрический ток проходит через раствор электролита, помещенный в стеклянную трубу с поперечным сечением  $1 \text{ см}^2$ , при расстоянии между электродами 1 см и разности потенциалов  $E$  (вольт).

Пусть  $W_-$  и  $W_+$  — абсолютные скорости движения катионов и анионов, а  $c$  — концентрация раствора электролита [моль/л]. Если степень диссоциации электролита равна  $\alpha$ , то концентрация катионов и анионов равна  $\alpha c/1000$  [моль/см $^3$ ].

Подсчитаем количество электричества, которое переносится через поперечное сечение трубки за 1 с. Через сечение  $1 \text{ см}^2$  катионов за это время пройдет  $W_+ \alpha c E/1000$  моль, и они перенесут  $W_+ \alpha c E F/1000$  кулонов электричества (1 моль переносит количество электричества, равное числу Фарадея  $F = 96\,500 \text{ Кл/моль}$ ). Анионы в обратном направлении перенесут  $W_- \alpha c E F/1000$  кулонов электричества.

Сила тока  $I$ , т. е. общее количество электричества, проходящего через данное поперечное сечение ( $1 \text{ см}^2$ ) раствора в 1 с, равна сумме количеств электричества, переносимого ионами в обоих направлениях:

$$I = (W_+ + W_-) \alpha c E F/1000.$$

Закон Ома в расчете на единицу площади поперечного сечения можно записать как

$$I = E/\rho = \chi E.$$

Тогда

$$\chi = \alpha c F (W_+ + W_-)/1000. \quad (5.1)$$

*Удельная электропроводность пропорциональна концентрации раствора, скорости движения ионов и переносимому каждым ионом заряду.*

При повышении температуры на один градус  $\chi$  возрастет на 2—2,5 % за счет понижения вязкости раствора и уменьшения степени гидратации ионов.

ции ионов (повышения скорости движения ионов). При повышении давления удельная электропроводность понижается.

**Зависимость удельной электропроводности от концентрации электролита.** В разбавленных растворах слабых и сильных электролитов удельная электропроводность с увеличением концентрации растет, но при некоторой достаточно высокой концентрации достигает максимума и затем падает. На рис. 5.5 приведены типичные примеры этой зависимости. Электрическая проводимость слабого электролита ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) значительно ниже соответствующей величины для растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{KOH}$ .

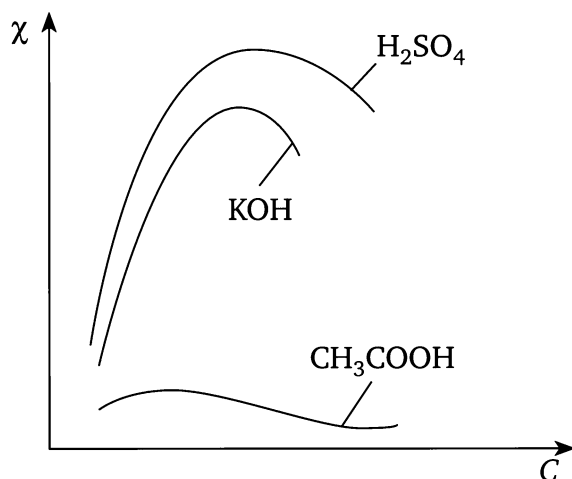


Рис. 5.5. Изменение удельной электропроводности электролитов с концентрацией

Возрастание электрической проводимости с ростом концентрации в растворах происходит вследствие увеличения числа ионов. Однако в концентрированных растворах возникают и другие эффекты, приводящие к уменьшению электропроводности.

В концентрированных растворах сильных электролитов ( $\alpha = 1$ ) уравнение (5.1) принимает вид

$$\chi = k'c(W_+ + W_-),$$

где  $k' = F/1000$ .

С ростом концентрации возрастают силы межионного взаимодействия, вследствие чего происходит образование межионных ассоциатов, или ионных пар, что приводит к снижению скорости движения ионов ( $W_+$  и  $W_-$ ) и, следовательно, уменьшению электрической проводимости.

Так как для слабых электролитов  $W_+ + W_- = \text{const}$ , то уравнение (5.1) принимает вид  $\chi = k''c\alpha$ , где  $k'' = F(W_+ + W_-)/1000$ . В концентрированных растворах удельная электропроводность падает, так как уменьшается степень диссоциации (чем больше концентрация, тем ниже  $\alpha$ ).

### 5.11.2. Молярная электропроводность

Молярная электропроводность является более удобной величиной, так как она относится к объему раствора, содержащему 1 моль вещества.

**Молярной электропроводностью** ( $\lambda$ ) называется электропроводность раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см.

Удельная и молярная электропроводности взаимосвязаны соотношением

$$\lambda = \chi / c = \chi \varphi,$$

где  $c$  — концентрация раствора, выраженная в моль/дм<sup>3</sup>;  $\varphi$  — разведение, объем раствора в миллилитрах, содержащий 1 моль вещества.

Так как размерность удельной электропроводности ( $\chi$ ) [Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>], а концентрация выражена в моль/см<sup>3</sup>, то размерность молярной электропроводности ( $\lambda$ ) [Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>/моль].

Молярная электропроводность как для сильных, так и для слабых электролитов возрастает с увеличением разведения, т. е. с уменьшением концентрации, и достигает некоторого определенного значения (рис. 5.6).

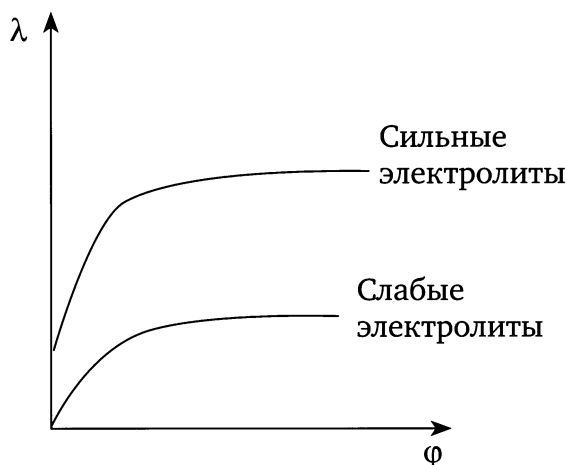


Рис. 5.6. Изменение молярной электропроводности с разбавлением раствора

Это объясняется тем, что у слабых электролитов по мере разбавления растет степень диссоциации ( $\alpha$ ), т. е. увеличивается число ионов; у сильных электролитов увеличивается расстояние между ионами, ослабляются силы взаимного притяжения между ними и, следовательно, увеличиваются скорости движения ионов.

Разведение, при котором достигается максимальное значение молярной электропроводности, условно называется молярной электропроводностью при бесконечном разведении ( $\lambda_\infty$ ).

## 5.12. Подвижность ионов. Закон Кольрауша

Ранее было показано, что удельная электропроводность выражается соотношением

$$\chi = Fc\alpha(W_+ + W_-)/1000.$$

Величины  $\lambda_+$  и  $\lambda_-$  называются **подвижностями ионов**, или ионными электропроводностями. Подвижность ионов равна абсолютной скорости движения иона, умноженной на число Фарадея:  $\lambda_+ = W_+F$  и  $\lambda_- = W_-F$ . Тогда

$$\chi = c\alpha(\lambda_+ + \lambda_-)/1000.$$

Молярная электропроводность рассчитывается по формуле

$$\lambda = [c\alpha(\lambda_+ + \lambda_-)/1000] \cdot 1000/c = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-).$$

Отнесем эту зависимость к бесконечному разведению (при этом  $\alpha = 1$ ). Получим математическое выражение **закона Кольрауша** (закон независимости движения ионов в разбавленных растворах):

$$\lambda_\infty = (\lambda_+)_\infty + (\lambda_-)_\infty.$$

*Молярная электропроводность при бесконечном разведении равна сумме подвижностей ионов.*

Величина  $\lambda_\infty$  для данного электролита зависит от природы растворителя. Однако при переходе от одного растворителя к другому сохраняется постоянным произведение:  $\lambda_\infty \cdot \eta_0 = \text{const}$ , где  $\eta_0$  — вязкость растворителя. Это **правило Вальдена — Писаржевского**.

По этому соотношению можно найти подвижности многих ионов в неводных средах. Правило применимо в тех случаях, когда при переходе от одного растворителя к другому не изменяется характер сольватации ионов.

### 5.13. Вычисление степени диссоциации и константы диссоциации через электропроводность. Коэффициент электропроводности

Рассмотрим слабые и сильные электролиты.

1. Слабые электролиты.

Молярная электропроводность при определенном разведении ( $V$ ):

$$\lambda_V = \alpha_V(\lambda_+ + \lambda_-)_V. \quad (5.2)$$

Молярная электропроводность для бесконечного разведения:

$$\lambda_\infty = \alpha_\infty[(\lambda_+)_\infty + (\lambda_-)_\infty]. \quad (5.3)$$

Разделим (5.2) на (5.3):

$$\lambda_V/\lambda_\infty = \alpha_V(\lambda_+ + \lambda_-)_V/\{\alpha_\infty[(\lambda_+)_\infty + (\lambda_-)_\infty]\}. \quad (5.4)$$

В слабых электролитах степень диссоциации при бесконечном разведении  $\alpha_\infty = 1$ , а ионы движутся с постоянной скоростью независимо от их концентрации, поэтому

$$(\lambda_+ + \lambda_-)_V = (\lambda_+)_\infty + (\lambda_-)_\infty,$$

откуда

$$\alpha_V = \lambda_V / \lambda_\infty.$$

**Степень диссоциации** есть отношение молярной электропроводности при данном разведении к молярной электропроводности при бесконечном разведении.

Закон разведения Оствальда для бинарного электролита:

$$K_d = \alpha^2 c / (1 - \alpha);$$

так как  $\alpha_V = \lambda_V / \lambda_\infty$ , то  $K_d = \lambda_V^2 \cdot c / [\lambda_\infty^2 (1 - \lambda_V / \lambda_\infty)]$ , или

$$K_d = \lambda_V^2 \cdot c / [\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda_V)].$$

Полученное выражение закона разведения Оствальда дает возможность связать константу диссоциации с электропроводностью.

2. Сильные электролиты.

Так как для сильных электролитов  $\alpha_V = 1$  и  $\alpha_\infty = 1$ , то выражение (5.4) преобразуется к виду

$$f_\lambda = \lambda_V / \lambda_\infty = (\lambda_+ + \lambda_-)_V / (\lambda_+ + \lambda_-)_\infty,$$

где  $f_\lambda$  — коэффициент электропроводности, характеризует степень меж-ионного взаимодействия.

**Коэффициентом электропроводности** для сильных электролитов называется отношение молярной электропроводности при данном разведении к молярной электропроводности при бесконечном разведении.

При данном разведении сумма подвижностей ионов меньше, чем при бесконечном разведении, так как в последнем случае нет ионных атмосфер, т. е.  $f_\lambda < 1$ .

## 5.14. Кондуктометрия.

### Кондуктометрическое титрование

**Кондуктометрия** — метод определения различных физико-химических величин, основанный на измерении электропроводности.

1. Метод кондуктометрии позволяет определить растворимость малорастворимых солей:

$$\chi = c\alpha (\lambda_+ + \lambda_-) / 1000.$$

Так как растворимость мала, то раствор очень разбавленный, поэтому  $\alpha = 1$ , скорость движения ионов предельная:

$$\lambda_+ + \lambda_- = (\lambda_+)_\infty + (\lambda_-)_\infty = \lambda_\infty.$$

Тогда  $\chi = c \cdot \lambda_{\infty} / 1000$ , откуда

$$c = \chi \cdot 1000 / \lambda_{\infty},$$

где  $\lambda_{\infty}$  — молярная электропроводность для бесконечно разбавленных растворов (приведена в справочниках);  $\chi$  — удельная электропроводность электролита.

На практике для определения растворимости труднорастворимых солей в воде сначала измеряют электропроводность чистой воды, а затем электропроводность насыщенного раствора соли. Пусть удельная электропроводность воды равна  $\chi_{\text{вода}}$ , а удельная электропроводность насыщенного раствора вещества  $AB$  равна  $\chi_{\text{раствор}}$ . Следовательно, электропроводность вещества  $AB$  будет:

$$\chi_{AB} = \chi_{\text{раствор}} - \chi_{\text{вода}}.$$

2. Наибольшее практическое значение имеет кондуктометрическое титрование, позволяющее определить концентрацию вещества в растворе путем измерения электропроводности при титровании. Метод особенно удобен при анализе мутных или сильно окрашенных растворов, когда нельзя использовать обычные индикаторы. Этот метод дает более высокую точность.

А. Титрование сильной кислоты сильной щелочью (рис. 5.7).

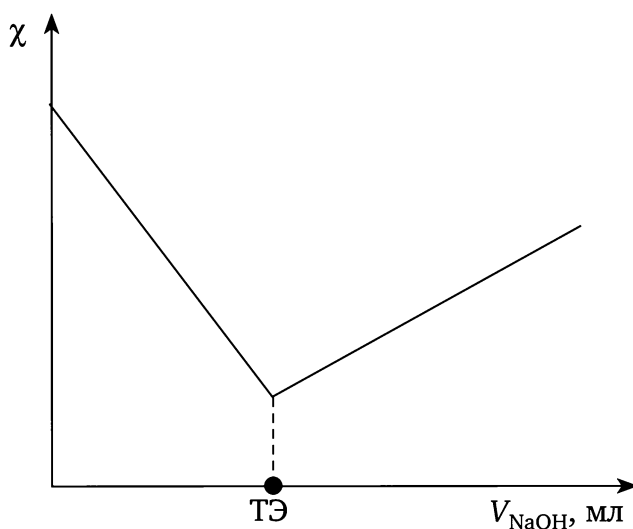
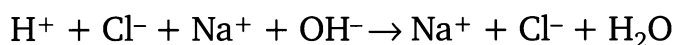


Рис. 5.7. Кривая кондуктометрического титрования сильной кислоты сильным основанием

Напишем реакцию в ионном виде:



Электропроводность зависит от концентрации ионов и подвижности (в общем случае). До прибавления щелочи электропроводность определялась подвижностью ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . До точки эквивалентности (ТЭ) происходит замена подвижного иона  $\text{H}^+$  на менее подвижный ион  $\text{Na}^+$  (электропроводность падает за счет уменьшения подвижности). В мо-



мент полной нейтрализации в растворе остаются только ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ .

После точки эквивалентности начинается подъем электропроводности, так как в растворе будет нарастать концентрация ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Однако возрастание будет более пологим, так как подвижность иона  $\text{OH}^-$  почти в 2 раза меньше подвижности иона водорода.

Б. Титрование слабой кислоты сильной щелочью (рис. 5.8).

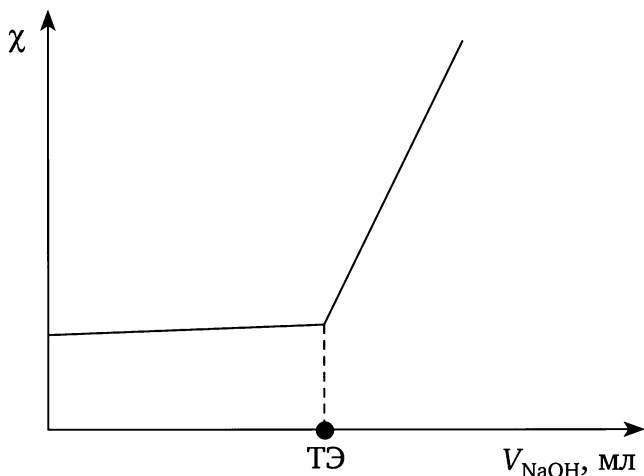
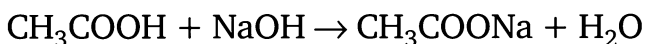


Рис. 5.8. Кривая кондуктометрического титрования слабой кислоты сильным основанием

Имеем реакцию



Если кислота слабая, то электропроводность исходного раствора мала, так как ионов  $\text{H}^+$  мало. По мере добавления раствора сильного основания электропроводность увеличивается из-за накопления ионов соли, так как соль диссоциирует полностью. После достижения точки эквивалентности электропроводность растет за счет увеличения концентрации ионов  $\text{Na}^+$  и ионов  $\text{OH}^-$  с высокой подвижностью.

В. Титрование смеси кислот (рис. 5.9)

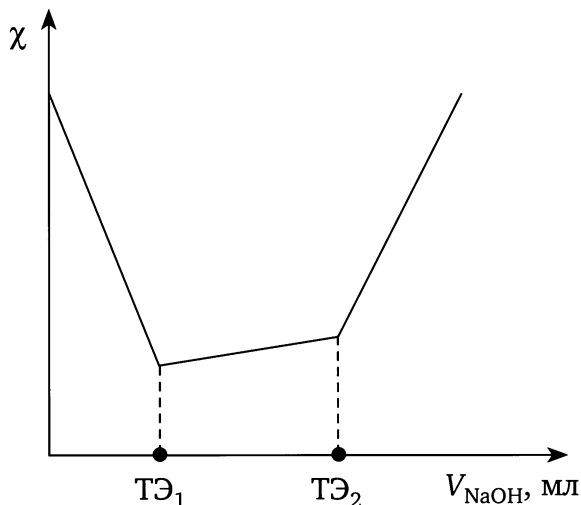


Рис. 5.9. Кривая кондуктометрического титрования смеси сильной и слабой кислот

При титровании смеси сильной и слабой кислот сильным основанием в первую очередь оттитровывается сильная кислота, так как диссоциация слабой кислоты подавлена присутствием сильной. При дальнейшем прибавлении щелочи происходит титрование слабой кислоты. Кривая титрования имеет два излома, соответствующих двум точкам эквивалентности: первая показывает объем щелочи, пошедшей на титрование сильной кислоты, а вторая дает общий объем щелочи, израсходованный на титрование обеих кислот. Следует учитывать, что в ходе титрования исходный объем должен оставаться практически постоянным. Для получения прямых линий необходимо, чтобы объем прибавляемого титранта в эквивалентной точке не превышал 2 % от анализируемого объема. Это достигается разбавлением исходного раствора в 15—20 раз, либо концентрация титранта должна быть на порядок выше концентрации анализируемого раствора.

### Примеры решения задач

**Задача 1.** Удельная электропроводность 0,1 М раствора уксусной кислоты равна  $4,79 \cdot 10^{-2}$  См/м. Рассчитайте молярную электропроводность раствора, константу диссоциации кислоты и pH раствора, если предельные подвижности  $\text{H}^+$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  равны 349,8 См·см<sup>2</sup>/моль и 40,9 См·см<sup>2</sup>/моль соответственно.

*Решение.* Определяем молярную электропроводность раствора:

$$\lambda = \frac{\chi}{10^3 c} = \frac{4,79 \cdot 10^{-2}}{10^3 \cdot 0,1} = 4,79 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}.$$

Рассчитываем степень диссоциации как отношение молярной электропроводности к молярной электропроводности при бесконечном разведении:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{\lambda}{\lambda^0}; \quad \lambda^0 = \lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 = \\ &= (349,8 + 40,9) \cdot 10^{-4} = 390,7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}; \\ \alpha &= \frac{4,79 \cdot 10^{-4}}{390,7 \cdot 10^{-4}} = 0,0123. \end{aligned}$$

Определяем константу диссоциации по закону Оствальда и рассчитываем pH раствора:

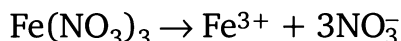
$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{0,0123^2 \cdot 0,1}{1 - 0,0123} = 1,52 \cdot 10^{-5};$$

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c = 0,0123 \cdot 0,1 = 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(1,23 \cdot 10^{-3}) = 2,91.$$

**Задача 2.** Используя первое приближение теории Дебая — Гюккеля, рассчитайте коэффициенты активности ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и средний ионный коэффициент активности в 0,001 М растворе  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  при 25 °С.

*Решение.* Запишем уравнение процесса диссоциации:



Найдем концентрации ионов в растворе:

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = 0,001 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{NO}_3^-] = 3[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = 3 \cdot 0,001 = 0,003 \text{ моль/л.}$$

Ионная сила раствора:

$$J = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} ([\text{Fe}^{3+}] \cdot 3^2 + [\text{NO}_3^-] \cdot 1^2) = \frac{1}{2} (0,001 \cdot 3^2 + 0,003 \cdot 1^2) = 0,006.$$

По уравнению Дебая — Гюккеля

$$\lg \gamma = -A z_1 z_2 J^{1/2};$$

$$\lg \gamma[\text{Fe}^{3+}] = -0,509 \cdot 32 \cdot \sqrt{0,006} = -0,35; \gamma[\text{Fe}^{3+}] = 0,44;$$

$$\lg \gamma[\text{NO}_3^-] = -0,509 \cdot 12 \cdot \sqrt{0,006} = -0,039; \gamma[\text{NO}_3^-] = 0,91;$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot 3 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,006} = -0,12; \gamma_{\pm} = 0,76.$$

## Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте удельную электропроводность абсолютно чистой воды при 25 °С. Ионное произведение воды при 25 °С равно  $1,00 \cdot 10^{-14}$ .

2. Молярная электропроводность бесконечно разбавленных растворов  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{AgNO}_3$  при 25 °С равна соответственно 126,0, 121,5 и 133,3  $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ . Какова молярная электропроводность бесконечно разбавленного раствора  $\text{AgBr}$  при 25 °С?

3. Удельная электропроводность 0,05 М раствора азотистой кислоты при 25 °С равна 0,175  $\text{См/м}$ . Рассчитайте молярную электропроводность раствора, константу диссоциации кислоты и рН раствора.

4. Константа диссоциации хлоруксусной кислоты при 25 °С равна  $1,36 \cdot 10^{-3}$ . Рассчитайте концентрацию кислоты, при которой степень диссоциации равна 0,05, и молярную электропроводность раствора при этой концентрации.

5. Молярная электропроводность водного раствора сильного электролита при 25 °С равна 143,1  $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$  при концентрации  $5 \times 10^{-3}$  моль/л и 138,2  $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$  при концентрации  $1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Какова молярная электропроводность раствора при бесконечном разбавлении?

6. Рассчитайте число переноса  $H^+$  в растворе  $HNO_3$  с концентрацией  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Каково будет число переноса  $H^+$ , если к этому раствору добавить  $NaNO_3$  до концентрации 1,0 моль/л?

7. Рассчитайте скорость движения иона  $K^+$  в разбавленном водном растворе при 25 °С, если разность потенциалов 50 В приложена к электродам, находящимся на расстоянии 2 см друг от друга.

8. Рассчитайте активность электролита  $a$  и среднюю ионную активность  $a_{\pm}$  в растворе, содержащем 2 моль/кг  $Ca(NO_3)_2$ , при 25 °С, если  $\gamma_{\pm} = 0,347$ .

9. Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего 0,20 моль/кг  $NaCl$  и 0,10 моль/кг  $BaCl_2$ .

10. Используя первое приближение теории Дебая — Гюккеля, рассчитайте коэффициенты активности ионов  $Al^{3+}$ ,  $NO_3^-$  и средний ионный коэффициент активности в 0,001 М растворе  $Al(NO_3)_3$  при 25 °С.

## Глава 6

# ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ

Электродные процессы состоят из двух групп процессов, тесно связанных друг с другом:

1) процессы возникновения разности потенциалов между электродами и, следовательно, электрического тока в результате протекания химических реакций;

2) обратные им совершающиеся при электролизе химические процессы, которые вызываются пропусканием электрического тока через раствор электролита или расплав.

Важность электродных процессов заключается в следующем.

1. Электродные процессы — источник электрического тока, разработка проблемы топливного элемента (электромобиль: химическая энергия непосредственно превращается в электрическую).

2. При изучении этих процессов можно создать условия, практически отвечающие состоянию равновесия, и на этой основе определить основные термодинамические функции:

$$\Delta G_T^0 = -zFE^0,$$

где  $z$  — заряд иона;  $F$  — число Фарадея;  $E^0$  — стандартная ЭДС гальванического элемента;

$$\Delta S_T^0 = zF \cdot dE^0 / dT;$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta G_T^0 + T \cdot \Delta S_T^0.$$

3. Изучение электрохимических процессов позволяет на основе измерения ЭДС выяснить причины коррозии металлов и найти способы ее устранения. До 15 % металла, добываемого ежедневно, теряется за счет коррозии.

### 6.1. Гальванический элемент

*Гальваническим элементом* называется любое устройство, в котором энергия химической реакции непосредственно превращается в электрическую. В каждом гальваническом элементе протекает окис-

лительно-восстановительная реакция. При этом на отрицательном электроде происходит процесс окисления, а на положительном — восстановление. **Отрицательным** считается электрод, посылающий электроны во внешнюю цепь; **положительным** — принимающий электроны из внешней цепи.

Каждый гальванический элемент состоит из двух полуэлементов, содержащих соответствующий электрод. Элемент называется **правильно разомкнутым**, если на концах (полюсах) находится один и тот же металлический проводник (обычно Cu).

**Электродвижущей силой** (ЭДС) называется разность потенциалов на полюсах правильно разомкнутого элемента. ЭДС гальванического элемента рассматривается как сумма скачков потенциала на всех границах раздела фаз равновесной электрохимической системы. Для гальванических элементов характерны три основных скачка потенциала (разности потенциалов): на границах раздела «металл — раствор», «раствор — раствор», «металл — металл».

Рассмотрим в качестве примера гальванического элемента элемент Якоби — Даниэля (рис. 6.1).

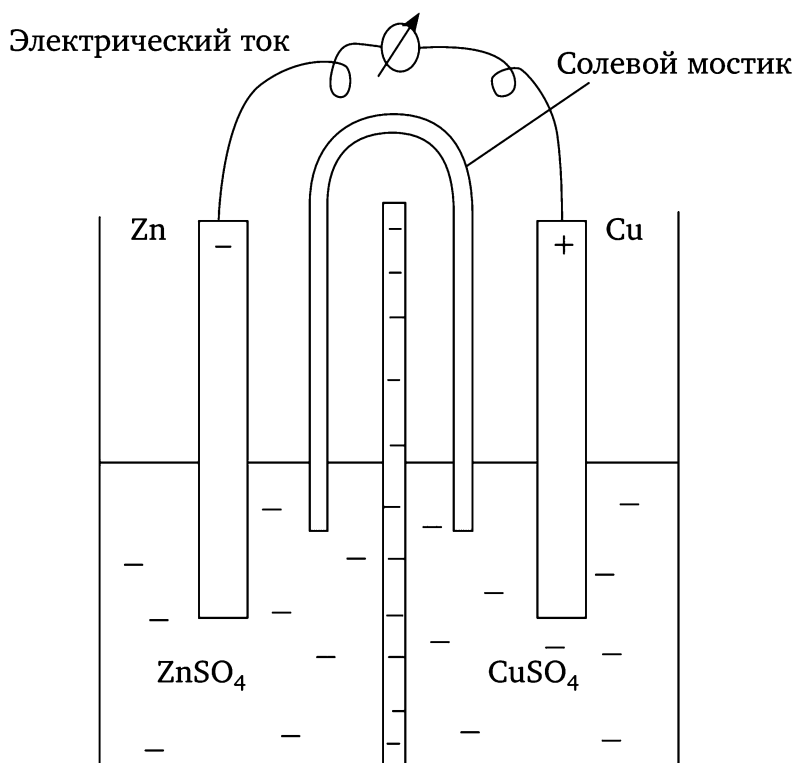
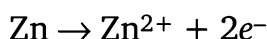
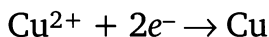


Рис. 6.1. Элемент Якоби — Даниэля

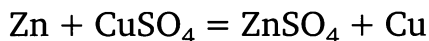
Каждый из металлов может выделять в раствор то количество ионов, которое отвечает равновесию его с раствором. Цинк обладает более высокой способностью выделять ионы в раствор, чем медь, и поэтому приобретает более высокий отрицательный заряд. Цинковая пластинка растворяется (процесс окисления):



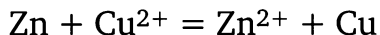
На медной пластинке разряжаются ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и выделяется металлическая медь (восстановление):



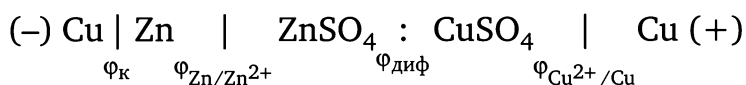
Суммарная окислительно-восстановительная реакция:



или



Обычно принято записывать цепи так, чтобы отрицательный электрод располагался слева, а положительный справа. Запишем схему гальванического элемента Якоби – Даниэля, если солевой мостик отсутствует:



В схеме:

| — граница раздела твердых фаз или твердой и жидкой фаз;

: — граница раздела двух растворов.

Каждому разделу соответствует определенный скачок потенциала.

**Скачок потенциала (разность потенциалов) на границе «металл — металл»** ( $\varphi_{\text{K}}$ ) — контактная разность потенциалов, обусловленная различием работ выхода электрона из этих твердых фаз.

Работой выхода электрона называется энергия, которую надо затратить для отделения электрона с поверхности металла.

**Скачок потенциала (разность потенциалов) на границе «металл — раствор»** ( $\varphi_{\text{Zn/Zn}^{2+}}$ ,  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ ) обусловлен возникновением двойного электрического слоя.

**Диффузионный скачок потенциала** ( $\varphi_{\text{диф}}$ ) — диффузионная разность потенциала. Диффузионный потенциал — небольшой (0,03—0,04 В), возникает при соприкосновении двух растворов (на границе), различающихся либо по концентрациям, либо по виду растворенного вещества.

### 6.1.1. Возникновение скачка потенциала на границе «металл — раствор соли»

Катионы металла переходят в раствор в виде гидратированных ионов. Это происходит до тех пор, пока не установится динамическое равновесие (постоянная разность потенциалов). На границе «металл — раствор» образуется двойной электрический слой. Разность потенциалов для каждого металла своя, она определяется:

- 1) прочностью кристаллической решетки;
- 2) энергией гидратации ионов в растворе;
- 3) концентрацией ионов в растворе.

Само движение ионов и направление движения обусловлены тем, что работа выхода иона или электрона из металла отлична по величине от энергии взаимодействия этой частицы с раствором (сольватация, межйонные кулоновские силы и т. д.). Двойной электрический слой можно рассматривать как плоский конденсатор, в котором внутренней обкладкой является поверхность металла, а внешней — примыкающий слой раствора.

- Внешняя обкладка состоит из двух частей (рис. 6.2):
- 1) плотной части (слой Гельмгольца), непосредственно примыкающей к поверхности металла и состоящей из ионов одного знака;
  - 2) диффузной части (слой Гюи), в которой избыточная концентрация ионов противоположного знака постепенно убывает до нуля по мере удаления от поверхности металла.

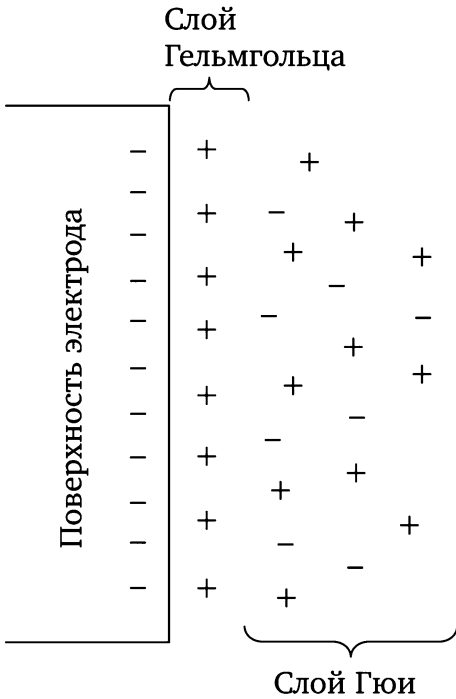


Рис. 6.2. Двойной электрический слой

Тепловое движение и взаимное отталкивание одноименно заряженных ионов размывают плотный слой. Поэтому суммарный заряд ионов в этом слое по абсолютной величине меньше, чем заряд поверхности металла. В целом двойной электрический слой электронейтрален, так как ионы диффузной части также принимают участие в компенсации заряда поверхности металла.

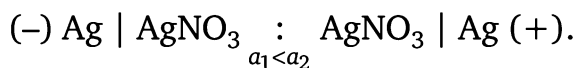
### 6.1.2. Причины возникновения диффузионного скачка потенциала

Диффузионный потенциал возникает на границе двух растворов, различающихся либо по концентрациям, либо по виду растворенного вещества.

1. Рассмотрим элемент, в котором два раствора различаются по концентрациям (активностям  $a_1$ ,  $a_2$ ).



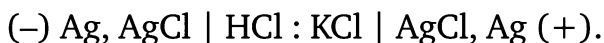
Например:



На границе двух растворов возникает диффузионный потенциал, так как подвижность иона  $\text{NO}_3^-$  больше, чем подвижность  $\text{Ag}^+$ . Более разбавленный раствор заряжается отрицательно, а более концентрированный — положительно. Это замедляет переход ионов  $\text{NO}_3^-$ , и в результате ионы обоих видов диффундируют с одинаковой скоростью при сохранении скачка потенциала.

*При возникновении диффузионного потенциала более разбавленный раствор приобретает заряд того же знака, что и ион, обладающий большей подвижностью.*

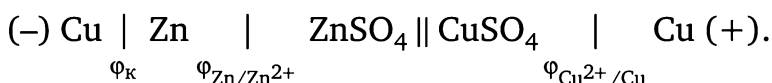
2. Рассмотрим элемент, в котором два раствора различаются по виду растворенного вещества ( $\text{HCl}$  и  $\text{KCl}$ ):



Диффузионный потенциал обусловлен тем, что катион водорода обладает аномально большой подвижностью по сравнению с ионом калия.

Диффузионный потенциал мешает, он может быть значительно уменьшен или устранен установкой солевого мостика (или электрического ключа). Роль солевого мостика — обеспечить электрическую проводимость внутри цепи и препятствовать взаимной диффузии растворов. Солевой мостик заполнен гелем агар-агара, в нем растворен электролит ( $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  и др.). Подвижность катиона и аниона у данных электролитов одинакова, т. е. скорости взаимной диффузии и числа переноса близки.

Исключение диффузионного потенциала обозначают двойными линиями ( $\parallel$ ), например элемент Якоби — Даниэля:



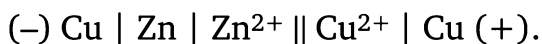
ЭДС гальванического элемента можно рассматривать как алгебраическую сумму трех разностей потенциалов, одна из которых — контактный  $\varphi_{\text{к}}$  и две — на границах «металл — раствор»:

$$E = \varphi_{\text{к}} + \varphi_{\text{Zn/Zn}^{2+}} + \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}.$$

За положительное направление принимают направление от раствора к металлу, поэтому

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{Zn/Zn}^{2+}} + \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}} = \varphi_{\text{правый}} - \varphi_{\text{левый}}.$$

В понятия  $\varphi_{\text{правый}}$  и  $\varphi_{\text{левый}}$  входит контактная разность потенциалов. Значение электродного потенциала определяется активностью (концентрацией) потенциалопределяющих ионов. Поэтому цепь можно записать так:



## 6.2. Обратимые и необратимые цепи

Гальванический элемент работает обратимо при соблюдении следующих условий:

1) если ЭДС гальванического элемента на бесконечно малую величину превышает приложенную к нему извне и противоположно направленную ЭДС (условие обратимости работы гальванического элемента);

2) если реакция в гальваническом элементе может быть направлена противоположно при приложении к нему извне противоположно направленной ЭДС, которая на бесконечно малую величину превышает ЭДС данного элемента (условие обратимости самой цепи).

Пример обратимости цепи — элемент Якоби — Даниэля: при подведении энергии извне реакция идет в обратном направлении — медная пластина будет растворяться, а на цинковой будет выделяться цинк.

Необратимая цепь отличается от рассмотренной тем, что оба электрода погружены в раствор сульфата меди:



В этом случае реакция при работе элемента та же, но при наложении обратнонаправленной ЭДС, превышающей на бесконечно малую величину ЭДС элемента, на левом электроде происходит выделение меди, а не цинка, т. е. протекает процесс, не являющийся обратным тому, который происходит при работе элемента. Мы будем рассматривать только обратимые гальванические элементы.

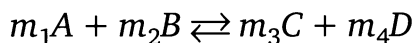
## 6.3. Связь между химической и электрической энергиями

Химическая энергия определяется величиной максимальной полезной работы. Уменьшение энергии Гиббса равно максимальной работе обратимого изотермического процесса:  $A'_{\max} = -\Delta G$ .

Электрическая работа равна произведению количества электричества на разность потенциалов:

$$A'_{\max} = -\Delta G = zFE. \quad (6.1)$$

Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию, протекающую обратимо в электрохимическом элементе, и найдем для этого элемента ЭДС ( $E$ ):



Согласно уравнению изотермы химической реакции энергия Гиббса реакции, протекающей в жидкой фазе, равна

$$-\Delta G = RT \left( \ln K_a - \ln \frac{a_C^{m_3} a_D^{m_4}}{a_A^{m_1} a_B^{m_2}} \right),$$

где  $K_a$  — константа равновесия, выраженная через активности.

При этом активности ( $a_A, a_B, a_C, a_D$ ) во втором слагаемом, стоящем в скобках, относятся к неравновесному состоянию.

С учетом уравнения (6.1) получим термодинамическое выражение для ЭДС элемента:

$$E = \frac{RT}{zF} \left( \ln K_a - \ln \frac{a_C^{m_3} a_D^{m_4}}{a_A^{m_1} a_B^{m_2}} \right).$$

ЭДС элемента, относящуюся к стандартным условиям, когда все активности равны единице, обозначают через  $E^0$ , называют **стандартной**, или **нормальной**, ЭДС.

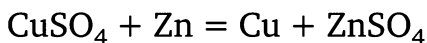
При активностях участников реакции, равных единице, получим

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a.$$

Тогда уравнение Нернста для ЭДС гальванического элемента имеет вид

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^{m_3} a_D^{m_4}}{a_A^{m_1} a_B^{m_2}}.$$

Для реакции в элементе Якоби — Даниэля



получим

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cu}} a_{\text{Zn}}^{2+}}{a_{\text{Zn}} a_{\text{Cu}}^{2+}}.$$

Так как активности твердых веществ меди и цинка равны единице, то уравнение принимает вид

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Zn}}^{2+}}{a_{\text{Cu}}^{2+}}.$$

Для элемента Якоби — Даниэля  $E^0 = 1,1$  В, так как

$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}} = 0,337 - (-0,763) = 1,1 \text{ В}.$$

## 6.4. Электродный потенциал

В настоящее время отсутствуют теоретические и экспериментальные методы определения абсолютных значений потенциалов, соответствующих отдельным электродам. Можно точно определить только ЭДС цепи, составленной из данного электрода и некоторого стандартного электрода, потенциал которого условно принимают равным нулю.

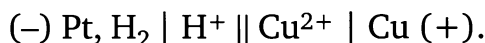
В. Г. Нернст предложил в качестве стандартного электрода (или электрода сравнения) использовать стандартный водородный электрод, так как легче всего получить чистый водород.

Стандартный водородный электрод — это водородный электрод, работающий при активности ионов водорода, равной единице, и при fugтивности (парциальном давлением водорода), равной 1 атм.

$$E = \varphi_{\text{правый}} - \varphi_{\text{левый}} = \varphi_{\text{правый}} - \varphi_{\text{H}_2}^0 = \varphi_{\text{правый}}.$$

**Электродным потенциалом** называется ЭДС гальванического элемента, составленного из данного и стандартного водородного электродов, последний условно принимается равным нулю.

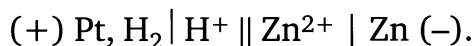
Например, для нахождения электродного потенциала меди составляют элемент



Тогда

$$E = \varphi_{\text{правый}} - \varphi_{\text{левый}} = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{H}_2}^0 = \varphi_{\text{Cu}} = +0,337 \text{ В.}$$

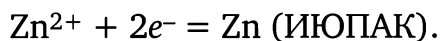
Для определения электродного потенциала цинка составляют элемент



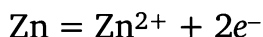
ЭДС этого элемента отрицательна, так как слева находится положительный электрод. За положительное направление ЭДС принимают направление, когда электрический ток внутри цепи протекает слева направо (в случае медного электрода). В случае цинкового электрода — наоборот ( $\varphi_{\text{Zn}} = -E$ ):

$$-E = \varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{H}_2}^0 = \varphi_{\text{Zn}} = -0,763 \text{ В.}$$

Все реакции, протекающие на электроде, по Женевской конвенции (Конвенция ИЮПАК — Международного союза по чистой и прикладной химии) записывают как реакции восстановления:



На самом деле имеем



Уравнение Нернста для электродного потенциала имеет вид

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{окисл. форма}}}{a_{\text{восст. форма}}},$$

где  $\varphi^0$  — стандартный электродный потенциал, т. е. потенциал данного электрода при активностях реагентов, участвующих в электродной реакции, равных единице.

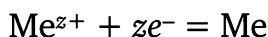
## 6.5. Классификация электродов

Электроды в зависимости от устройства и типа электродной реакции делятся на электроды первого рода, второго рода, газовые, амальгамные и окислительно-восстановительные (или редокс-электроды).

**Электроды первого рода** — это электроды, обратимые относительно катиона, т. е. работающие на основе обмена катионом между электродом и раствором.

Данный электрод можно представить в виде схемы  $\text{Me} \mid \text{Me}^{z+}$ .

Ему отвечает реакция



$$\varphi_+ = \varphi_+^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{окисл. форма}}}{a_{\text{восст. форма}}}.$$

Так как активность восстановленной формы  $a_{\text{восст. форма}} = 1$ , то уравнение имеет вид

$$\varphi_+ = \varphi_+^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_+.$$

Например, медный электрод в соли меди:

схема:  $\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$ ;

реакция:  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$ ;

уравнение:  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$ , где  $z = 2$ .

**Электроды второго рода** — это электроды, обратимые относительно аниона. Состоят из металла, покрытого слоем малорастворимой соли металла, и опущены в раствор растворимой соли, имеющей общий анион с малорастворимой солью. Для них имеем:

схема:  $\text{MeA}, \text{Me} \mid \text{A}^{z-}$ ;

реакция:  $\text{MeA} + ze^- = \text{Me}^0 + \text{A}^{z-}$ ;

уравнение:  $\varphi_- = \varphi_-^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{MeA}}}{a_{\text{Me}} a_{\text{A}^{z-}}}$ .

Так как активность окисленной формы ( $a_{\text{MeA}}$ ) равна 1 и  $a_{\text{Me}} = 1$ , то

$$\varphi_- = \varphi_-^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_-.$$

**Газовые электроды** состоят из инертного металла (обычно платина, графит), который омывается током газа и погружен в раствор, содержащий ионы этого газа. Газ вступает в реакцию обмена ионами с раствором.

Газовые электроды могут быть электродами первого рода (водородный электрод) и второго рода (хлорный, кислородный).

Например, водородный электрод:

схема:  $\text{H}^+ \mid \text{H}_2, \text{Pt}$ ;

реакция:  $\text{H}^+ + e^- = 1/2\text{H}_2$ .

**Окислительно-восстановительные электроды** (редокс-электроды) — электроды из инертного металла (обычно платина), который не вступает в обмен ионами с раствором и погружен в раствор, содержащий как окисленную, так и восстановленную форму растворенного вещества. Служат для подвода или отвода электронов для окислительно-восстановительной реакции, протекающей в растворе между растворенными веществами на поверхности электродов. Для таких электродов:

схема:  $\text{Ox, Red} \mid \text{Pt}$ .

реакция:  $\text{Ox} + ze^- = \text{Red}$ .

Пример:

схема:  $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \mid \text{Pt}$ ;

реакция:  $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$ ;

уравнение:  $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$ .

## 6.6. Водородный электрод

Водородный электрод является основным электродом сравнения. Его потенциал принимают равным нулю. Это газовый электрод первого рода. Используется в паре с исследуемым электродом для измерения электродного потенциала. Состоит из платиновой пластинки, электролитически покрытой мелко раздробленной чернью (платиновой чернью). Такая пластинка опускается в раствор, содержащий ионы водорода с активностью  $a_{\text{H}^+} = 1$ , и непрерывно омывается током чистого водорода с летучестью ( $f$ ), равной 1 (рис. 6.3).

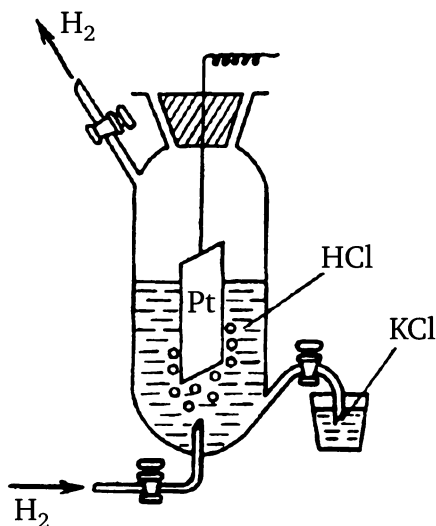
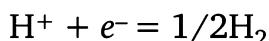


Рис. 6.3. Водородный электрод

Водород адсорбируется на платиновой черни. Она является катализатором электродного процесса: ускоряет процесс адсорбции водорода, диссоциации молекул водорода на атомы и ионизации атома водорода с образованием протона и электрона.

Схема водородного электрода:  $\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{H}^+$ .

Электродная реакция, протекающая на водородном электроде:



Уравнение Нернста для водородного электрода:

$$\varphi_{\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{(a_{\text{H}_2})^{1/2}},$$

так как  $\varphi_{\text{H}_2}^0 = 0$ ,  $a_{\text{H}_2} = f_{\text{H}_2} = 1$ ,  $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$ , то

$$\varphi_{\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = 2,303 \frac{RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} = -2,303 \frac{RT}{F} \text{pH}.$$

Если  $T = 298 \text{ K}$ ;  $F = 96500 \text{ Кл/моль}$ ;  $R = 8,314 \text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ , то

$$\varphi_{\text{H}_2} = -0,059 \text{pH}.$$

Таким образом, водородный электрод является обратимым относительно ионов  $\text{H}^+$ . Его можно использовать для определения pH:



$$E = \varphi_{\text{правый}} - \varphi_{\text{левый}} = \varphi_{\text{AgCl}} - \varphi_{\text{H}_2} = \varphi_{\text{AgCl}} - 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = \varphi_{\text{AgCl}} + 0,059 \text{pH},$$

$$\text{pH} = (E - \varphi_{\text{AgCl}}) / 0,059.$$

Водородный электрод обладает высокой точностью, хорошей воспроизводимостью результатов, может работать в интервале pH от 0 до 14 при любых давлениях водорода и при любых температурах. Недостатки: равновесие между электродом и раствором устанавливается в течение 20—30 мин, платина быстро отравляется каталитическими ядами, в присутствии окислителей и восстановителей дает неверный результат.

## 6.7. Электроды сравнения

Потенциал электрода сравнения должен оставаться постоянным независимо от протекания каких-либо реакций в анализируемом растворе. Электроды сравнения должны обладать устойчивым во времени воспроизводимым потенциалом, не меняющимся при прохождении небольшого тока.

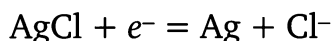
На практике в качестве электродов сравнения используются электроды, потенциал которых по отношению к водородному (стандартному) точно известен (хлорсеребряный и каломельный).

**Хлорсеребряный электрод.** Хлорсеребряный электрод представляет собой серебряную проволоку или пластинку, покрытую слоем  $\text{AgCl}$

и помещенную в раствор KCl или HCl определенной концентрации (обратим относительно ионов хлора).

Схема полуэлемента: Ag, AgCl | KCl или Ag, AgCl | HCl.

Электродная реакция, протекающая на хлорсеребряном электроде:



Уравнение Нернста для хлорсеребряного электрода (электрод второго рода):

$$\varphi_{\text{x.c}} = \varphi_{\text{x.c}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}} a_{\text{Cl}^-}}.$$

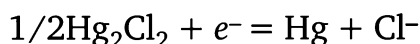
Так как  $a_{\text{Ag}} = 1$ ,  $a_{\text{AgCl}} = 1$ , получаем

$$\varphi_{\text{x.c}} = \varphi_{\text{x.c}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

**Каломельный электрод.** В каломельном электроде паста из ртути и каломели ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) помещена в раствор KCl (обратим относительно ионов хлора — электрод второго рода).

Схема полуэлемента: Hg,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  | KCl.

Ему отвечает реакция



Потенциал каломельного электрода равен

$$\varphi_{\text{к.э}} = \varphi_{\text{к.э}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Потенциалы хлорсеребряного, каломельного и ряда других электродов сравнения изучены при различных концентрационных и температурных условиях, и их величины по отношению к стандартному водородному электроду хорошо известны (справочные данные).

## 6.8. Окислительно-восстановительные электроды (редокс-электроды)

В принципе любой электрод в гальваническом элементе является либо окислительным, либо восстановительным (элемент Якоби — Даниэля).

Отличие окислительно-восстановительных электродов:

1) металл электрода (обычно платина) не принимает участия в электродной реакции, а служит лишь для подвода или отвода электронов для окислительно-восстановительной реакции, протекающей между растворенными веществами на поверхности электродов;



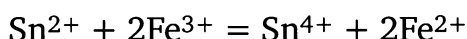
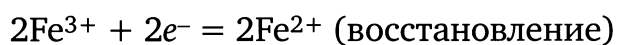
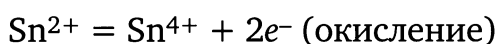
2) продукты электродного процесса не выделяются на электродах, а остаются в растворе;

3) в электродной реакции могут принимать участие катионы, анионы и нейтральные молекулы.

Различают простые и сложные редокс-электроды. В простых редокс-электродах процесс заключается в изменении заряда ионов, в сложных — в изменении заряда ионов и в изменении состава электродов. Электрод с более высоким потенциалом несет на себе процесс восстановления.

Например:

$$\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = +0,15 \text{ В}, \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,771 \text{ В};$$



В этом случае контактная разность потенциалов  $\varphi_k = 0$ . Электродвижущая сила возникает за счет разности потенциалов на границе «металл — раствор», разность потенциалов обусловлена возникновением двойного электрического слоя. Платину или другой электрод (при замене электродов электродный потенциал и ЭДС не изменятся) необходимо рассматривать как резервуар свободных электронов. Ионы  $\text{Sn}^{2+}$  отдают электроны платине, которая их принимает, и переходят в раствор в виде ионов  $\text{Sn}^{4+}$ . Образуется двойной электрический слой. Уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{ок-восст}} = \varphi_{\text{ок-восст}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{окисл. форма}}}{a_{\text{восст. форма}}},$$

где  $\varphi^0$  — стандартный электродный потенциал, когда активность восстановленной формы равна активности окислительной формы;  $z$  — изменение заряда иона.

Каждый из электродов может являться и окислителем, и восстановителем в зависимости от своего партнера. Электрод является окислителем по отношению к вышерасположенному электроду и восстановителем по отношению к нижерасположенному электроду. Нет абсолютных окислителей и восстановителей. Кислая среда способствует окислению, щелочная — восстановлению. Поэтому ион водорода является чаще окислителем, ион  $\text{OH}^-$  — восстановителем.

**Хингидронный электрод.** Примером окислительно-восстановительного электрода является хингидронный электрод. Хингидрон — эквимолекулярное соединение хинона и гидрохинона:  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ .

В воде он малорастворим, частично при этом диссоциирует на исходные вещества:

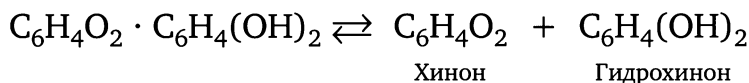
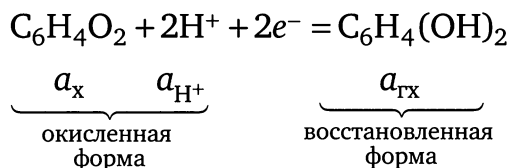


Схема хингидронного электрода:  $\text{H}^+, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \mid \text{Pt}$ .

Электродная реакция:



Потенциал его выражается уравнением

$$\varphi_{\text{х.г}} = \varphi_{\text{х.г}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_x a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{ГХ}}},$$

где  $a_x$  и  $a_{\text{ГХ}}$  — активности хинона и гидрохинона в растворе.

Так как концентрации хинона и гидрохинона в растворе одинаковы и их активности приблизительно равны концентрациям, то можно принять, что

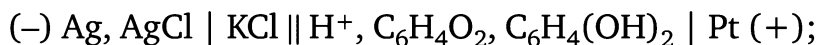
$$c_x/c_{\text{ГХ}} = a_x/a_{\text{ГХ}} = 1,$$

тогда

$$\varphi_{\text{х.г}} = \varphi_{\text{х.г}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+},$$

или  $\varphi_{\text{х.г}} = \varphi_{\text{х.г}}^0 - 0,059\text{pH}$ .

Таким образом, хингидронный электрод является обратимым относительно ионов  $\text{H}^+$ . Его можно использовать для определения pH:



$$E = \varphi_{\text{правый}} - \varphi_{\text{левый}} = \varphi_{\text{х.г}} - \varphi_{\text{AgCl}} = \varphi_{\text{х.г}}^0 - 0,059\text{pH} - \varphi_{\text{AgCl}},$$

откуда

$$\text{pH} = (\varphi_{\text{х.г}}^0 - \varphi_{\text{AgCl}} - E) / 0,059.$$

Достоинства этого электрода:

1) простота изготовления: в стаканчик с кислотой (например,  $\text{HCl}$ ) добавить щепотку хингидрона, опустить гладкую платиновую пластинку или проволоку;

2) равновесие между электродом и раствором наступает быстро ( $< 1$  мин);

3) он в меньшей степени подвержен действию ядов, чем водородный электрод.

Недостатки:

- 1) работает только в кислых средах ( $\text{pH} = 1 \div 8$ );
- 2) дает неверные показания в присутствии окислителей или восстановителей и в присутствии некоторых солей, так как гидрохинон окисляется в хинон или хинон восстанавливается до гидрохинона и не выполняется соотношение  $a_x/a_{\text{rx}} = 1$ .

## 6.9. Классификация гальванических элементов

Все гальванические элементы классифицируются по двум признакам:

- 1) по характеру процесса, протекающего в гальваническом элементе;
- 2) наличию или отсутствию диффузионного потенциала.

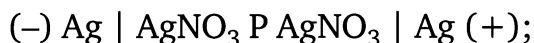
По первому признаку гальванические элементы разделяются на химические и концентрационные элементы.

**Химические элементы** — гальванические элементы, в которых энергия химических реакций непосредственно превращается в электрическую (элемент Якоби — Даниэля).

**Концентрационные элементы** — гальванические элементы, в которых электрическая энергия получается за счет выравнивания концентраций между отдельными частями гальванической цепи.

Концентрационные элементы разделяются на два типа.

1. Электроды из одного и того же металла опущены в растворы солей этого металла различной концентрации:



$$a_1 < a_2;$$

$$\varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = \varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Ag}^+},$$

$$E = \varphi_+ - \varphi_-,$$

$$E = \varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_2 - \left( \varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_1 \right) = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}.$$

2. В один и тот же раствор опущены электроды из одного материала, но с различной концентрацией активного вещества. Это амальгамные электроды (раствор металлов друг в друге).

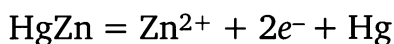
Амальгамные электроды состоят из амальгамы данного металла в контакте с раствором, содержащим ионы этого металла (различное содержание цинка в амальгаме):



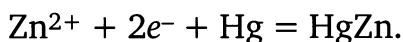
$$a_1 > a_2.$$

Диффузионного потенциала нет (имеем один раствор), контактного скачка потенциала нет, так как используется один металл.

На отрицательном электроде — процесс окисления:



На положительном электроде — процесс восстановления:



Активность  $a_1$  уменьшается,  $a_2$  увеличивается. Это происходит до тех пор, пока они не выравниваются:

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{правый}} - \varphi_{\text{левый}} = \\ &= \varphi_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_{\text{Zn}^{2+}}} - \left( \varphi_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \right) = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}. \end{aligned}$$

## 6.10. Потенциометрия. Потенциометрическое титрование

**Потенциометрия** — это метод определения различных физико-химических величин, основанный на измерении электродвижущей силы обратимых гальванических элементов:

$$E = \varphi_1 - \varphi_2,$$

где  $E$  — электродвижущая сила (ЭДС);  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — потенциалы электродов исследуемой цепи.

По данным потенциометрических измерений вычисляют константы равновесия, константы диссоциации кислот и оснований, константы устойчивости координационных соединений, произведение растворимости, определяют активность и коэффициент активности электролитов, водородный показатель (рН) и т. д. Если удастся провести реакцию в гальваническом элементе и определить его ЭДС, то можно рассчитать значения основных термодинамических функций и характеристик:

$$\Delta G^0 = -z \cdot F \cdot E^0;$$

$$\Delta S^0 = z F \cdot dE^0/dT,$$

отсюда

$$\Delta H^0 = \Delta G^0 + T \cdot \Delta S^0;$$

$$E^0 = RT/(zF) \ln K_a,$$

где  $\Delta G^0$  — изменение стандартной молярной свободной энергии;  $z$  — число электронов, принимающих участие в электродной реакции;  $F$  — постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл/моль;  $E^0$  — стандартная ЭДС гальванического элемента;  $\Delta S^0$  — изменение стандартной молярной энтропии реакции;  $T$  — абсолютная температура, К;  $\Delta H^0$  — изменение стандартной молярной энтальпии реакции;  $R$  — универсальная газовая

постоянная;  $K_a$  — константа равновесия окислительно-восстановительной реакции, протекающей в элементе.

Потенциометрическое титрование применяют для реакций нейтрализации, осаждения, комплексообразования и окислительно-восстановительных. Во всех случаях индикаторный электрод должен быть обратимым по отношению к ионам водорода в растворе либо по отношению к ионам, образующим комплексное или труднорастворимое соединение, выпадающее в осадок.

**Индикаторный электрод** — электрод, который служит для определения точки эквивалентности при титровании.

1. Для окислительно-восстановительного титрования в качестве индикаторного электрода используется инертный металлический электрод, в качестве электрода сравнения — каломельный электрод.

2. Для осадительного титрования используется ионселективный электрод в сочетании с каким-либо электродом сравнения. Например, для титрования хлорида калия нитратом серебра применяют серебряный электрод, селективный к ионам серебра.

3. Для кислотно-основного титрования используется стеклянный электрод в сочетании с хлорсеребряным или каломельным электродом. Показания прибора могут считываться в вольтах либо, если используется рН-метр, в единицах рН.

Потенциометрическое титрование широко используется для определения концентрации кислот, оснований и их смесей. Метод применяется для титрования окрашенных или мутных растворов, когда применение индикаторов затруднено. Сущность его состоит в том, что точка эквивалентности находится не по переходу окраски индикатора, а по резкому изменению потенциала индикаторного электрода.

Практически потенциометрическое титрование кислот осуществляется следующим образом: составляют гальванический элемент, у которого один электрод — индикаторный, другой — электрод сравнения (хлорсеребряный, каломельный). Для экспериментального определения рН могут быть использованы различные индикаторные электроды: водородный, стеклянный, хингидронный и др. Наибольшее практическое применение в последнее время нашел стеклянный электрод, используемый в широком интервале рН и в присутствии окислителей.

В известный объем титруемого раствора прибавляют небольшими порциями при постоянном перемешивании титрант и каждый раз измеряют ЭДС элемента. Для нахождения точки эквивалентности строят кривую титрования, нанося по оси ординат ЭДС гальванического элемента (рис. 6.4, а) или потенциалы индикаторного электрода (рис. 6.4, б), а по оси абсцисс — количество реагента (мл). Скачок потенциала отвечает эквивалентной точке (ТЭ). Титрующий раствор (титрант) должен быть примерно в 10 раз более концентрированным, чем титруемый.

Как видно, в ходе титрования происходит уменьшение ЭДС гальванического элемента или резкое увеличение потенциала индикаторно-

го электрода. По кривым титрования можно определить точку эквивалентности: строят касательные к трем участкам кривой титрования; находят середину отрезка, опускают перпендикуляр на ось абсцисс и определяют число миллилитров прибавляемого титранта. Зная объем титранта, израсходованного на титрование до точки эквивалентности, концентрацию титранта, можно рассчитать содержание анализируемого вещества во взятой пробе.

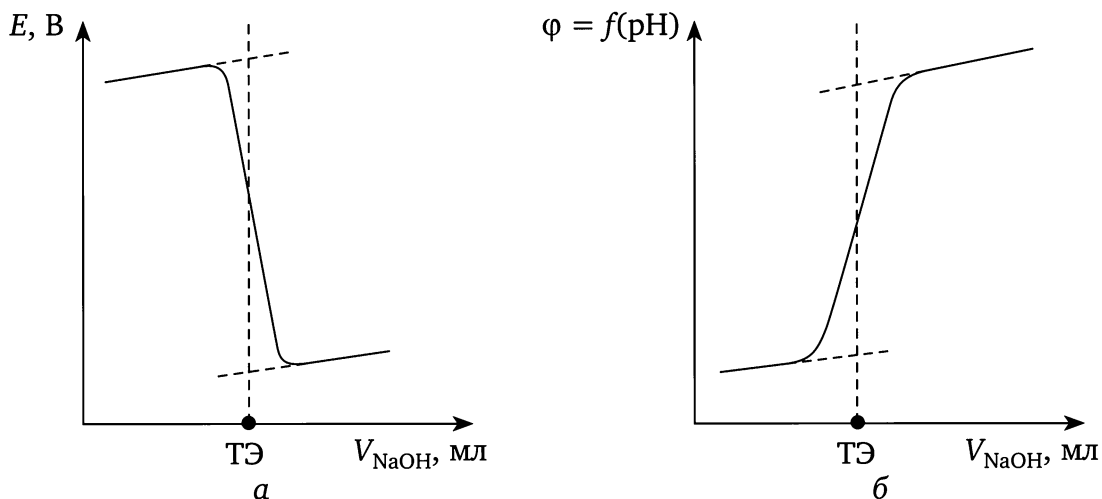


Рис. 6.4. Кривые потенциометрического титрования

Потенциометрическое титрование может применяться не только для определения одного компонента, но и для дифференцированного титрования смеси кислот и оснований. Потенциометрический метод позволяет провести количественное определение компонентов в смеси кислот, если константы диссоциации в воде различаются не менее чем на четыре порядка. Если константы двух кислот в воде отличаются на 2—3 порядка, то они не могут быть отдельно оттитрованы в водной среде. На кривой титрования имеет место один скачок потенциала, когда обе кислоты оттитрованы совместно.

Существует группа растворителей (неводные), которые обладают дифференцирующим действием. Так, если константы двух кислот в водном растворе близки, то в среде дифференцирующего растворителя различие в величинах констант диссоциации увеличивается: константа диссоциации слабой кислоты уменьшается в большей степени. Например, определение содержания соляной и монохлоруксусной кислот в смеси титрованием водного раствора является сложной задачей в связи с трудностью обнаружения двух скачков титрования. При титровании в ацетоне оба скачка выражены достаточно четко и содержание каждой кислоты в смеси может быть рассчитано. Некоторые двухосновные кислоты не удается ступенчато оттитровать в воде, тогда как в среде органического растворителя на кривых титрования наблюдаются два скачка.

В общем случае дифференцирующее действие является результатом комплексного влияния свойств растворителя на константы диссоциа-

ции и отношение констант диссоциации электролитов. В каждом отдельном случае может преобладать то или иное действие растворителя на электролит: величина диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ), сольватирующая способность, кислотно-основные свойства. Например, дифференцирующее действие ацетона объясняется очень низкими кислотно-основными свойствами.

**Стеклянный электрод.** Стеклянный электрод (рис. 6.5) представляет собой тонкостенный стеклянный шарик (1), заполненный раствором  $\text{HCl}$  (0,1 М) либо буферным раствором (2). Внутри шарика помещают вспомогательный хлорсеребряный электрод (3). Это устройство обычно закрывают защитной трубкой (4).

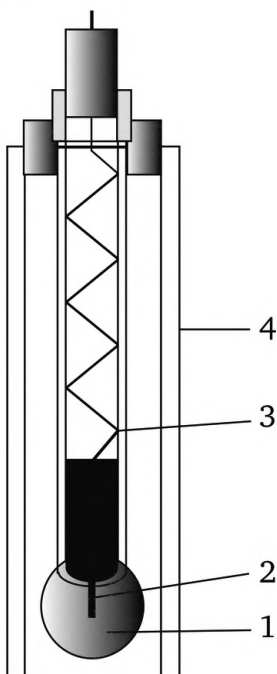
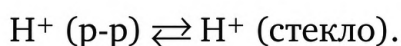


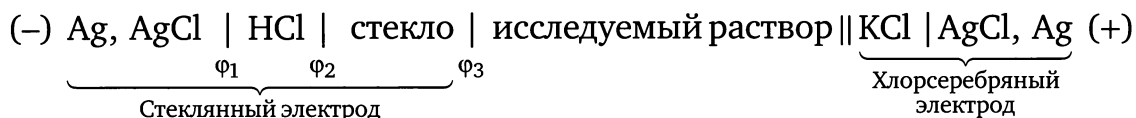
Рис. 6.5. Стеклянный электрод (пояснения в тексте)

Перед работой стеклянный электрод некоторое время вымачивают в 0,1 М растворе  $\text{HCl}$ . При этом ионы водорода из раствора обмениваются на ионы натрия из стеклянной мембраны и в системе устанавливается некоторое равновесие. Подготовленный таким образом электрод, в котором протоны поверхности стекла находятся в равновесии с протонами раствора, может быть использован для определения  $\text{pH}$ . Величина скачка потенциала на границе «раствор — внешняя поверхность мембраны стеклянного электрода» зависит от активности ионов водорода в исследуемом растворе.

От ранее рассмотренных электродов стеклянный электрод отличается тем, что в потенциалоопределяющей реакции электроны не принимают участия. Электродная реакция на стеклянном электроде представляет собой обмен ионами водорода между анализируемым раствором и стеклом (стеклянной мембраной):



Стеклянный электрод является ионообменным электродом. Для его изготовления используются специальные сорта ионитов. Переход иона водорода из одной фазы в другую эквивалентен переносу единицы заряда ( $z = 1$ ). Стеклянный электрод обычно используют в паре с хлор-серебряным электродом сравнения. Применяемую при этом электрохимическую цепь можно записать следующим образом:



Потенциал стеклянного электрода включает три скачка:

$\varphi_1$  — скачок потенциала на границе раздела «металл внутреннего электрода — буферный раствор» (или 0,1 М HCl),  $\varphi_1 = \text{const}$ ;

$\varphi_2$  — скачок потенциала на границе «буферный раствор (или 0,1 М HCl) — внутренняя поверхность мембраны» (стекло),  $\varphi_2 = \text{const}$ ;

$\varphi_3$  — скачок потенциала на границе «внешняя поверхность мембраны (стекло) — исследуемый раствор»,  $\varphi_3 \neq \text{const}$ .

Потенциал стеклянного электрода выражается уравнением Нернста

$$\varphi_{\text{ст}} = \varphi_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}.$$

Стандартный потенциал стеклянного электрода  $\varphi_{\text{ст}}^0$  зависит от сорта стекла мембраны, состава внутреннего раствора и температуры. Рассчитать его невозможно, так как он включает потенциал асимметрии, обусловленный различием электрохимических свойств внутренней и внешней поверхностей стеклянной мембраны. С целью уменьшения потенциала асимметрии стеклянный электрод вымачивают в 0,1 М растворе HCl и после этого хранят в дистиллированной воде.

ЭДС гальванического элемента равна (при 25 °C):

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{правый}} - \varphi_{\text{левый}} = \varphi_{\text{х.с}} - \varphi_{\text{ст}} = \varphi_{\text{х.с}} - \varphi_{\text{ст}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \\ &= \varphi_{\text{х.с}} - \varphi_{\text{ст}}^0 + 0,059 \text{pH}. \end{aligned}$$

Таким образом, стеклянный электрод является обратимым относительно ионов  $\text{H}^+$  (электрод первого рода), его можно использовать для определения pH. Так как рассчитать  $\varphi_{\text{ст}}^0$  невозможно, эта операция заменяется настройкой приборов (pH-метров) по стандартным буферным растворам, так как шкала pH-метров проградуирована непосредственно в единицах pH.

При потенциометрическом титровании со стеклянным электродом не требуется калибровки последнего, так как отчет ведут не по шкале pH, а по шкале ЭДС.

Основные достоинства стеклянного электрода: простота работы, устойчивость к действию ядов, применимость в широкой области



pH, быстрое установление равновесия и возможность определения pH в окислительно-восстановительной системе (так как электроны не участвуют в электродном процессе). К недостаткам относят хрупкость их конструкции и усложнение работы при переходе к сильно щелочным и сильно кислым растворам.

## Примеры решения задач

**Задача 1.** Запишите схему гальванического элемента, состоящего из медного (+0,34 В) и цинкового (–0,76 В) электродов. Запишите полуреакции, происходящие на каждом из электродов, а также общее уравнение реакции. Рассчитайте стандартную ЭДС, а также ЭДС, энергию Гиббса и константу равновесия реакции при следующих условиях:  $a(\text{Cu}^{2+}) = 0,1 \text{ M}$ ,  $a(\text{Zn}^{2+}) = 2 \text{ M}$ .

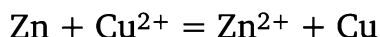
*Решение.* Составляем схему гальванического элемента:



Анод (–):  $\text{Zn} - 2e^- = \text{Zn}^{2+}$ ;

Катод (+):  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$ ;

Общая реакция:



$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В.}$$

Потенциалы электродов при заданных значениях активности рассчитываем по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a(\text{Cu}^{2+}) = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = 0,31 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a(\text{Zn}^{2+}) = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 2 = -0,75 \text{ В};$$

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,31 - (-0,75) = 1,06 \text{ В};$$

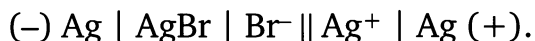
$$\begin{aligned} \Delta G &= -nFE = -2 \cdot 96487 \cdot 1,06 = \\ &= -204,6 \cdot 10^3 \text{ Дж} = -204,6 \text{ кДж/моль}; \end{aligned}$$

$$\Delta G = -RT \ln K;$$

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = \exp\left(\frac{204,6 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 298}\right) = 7,5 \cdot 10^{35}.$$

**Задача 2.** Определите произведение растворимости ПР (о произведении растворимости см. курс общей химии) и растворимость бромидов серебра на основании значений стандартных электродных потенциалов для бромсеребряного (+0,071 В) и серебряного (+0,799 В) электродов.

**Решение.** Составим гальванический элемент из бромсеребряного и серебряного электродов:



Анод (-):  $\text{Ag} + \text{Br}^- - e^- = \text{AgBr}$ ;

Катод (+):  $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$ ;

В гальваническом элементе протекает реакция



Константа равновесия этой реакции обратна ПР(AgBr):

$$K = \frac{1}{\text{ПР}(\text{AgBr})} = \exp\left(\frac{nFE^0}{RT}\right);$$

$$E^0 = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \varphi_{\text{AgBr}/\text{Ag}, \text{Br}^-}^0 = 0,799 - 0,071 = 0,728 \text{ В};$$

$$\text{ПР}(\text{AgBr}) = \exp\left(-\frac{nFE^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{1 \cdot 96487 \cdot 0,728}{8,314 \cdot 298}\right) = 4,9 \cdot 10^{-13}.$$

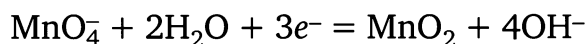
### Задачи для самостоятельного решения

1. Запишите схему гальванического элемента, состоящего из хлорного (+1,36 В) и водородного электродов. Запишите полуреакции, происходящие на каждом из электродов, а также общее уравнение реакции. Рассчитайте значения  $E^0$ ,  $E$ ,  $\Delta G$  и  $K_a$  при следующих условиях:  $p(\text{Cl}_2) = 2 \text{ атм}$ ,  $a(\text{Cl}^-) = 0,1 \text{ М}$ ,  $p(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}$ ,  $a(\text{H}^+) = 0,001 \text{ М}$ .

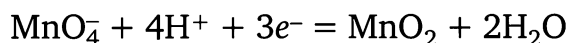
2. Рассчитайте стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{Pb}^{4+} \mid \text{Pb}^{2+}$ , если известны стандартные электродные потенциалы  $\text{Pb}^{4+} \mid \text{Pb}$  (+0,77 В),  $\text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}$  (-0,13 В).

3. Определите произведение растворимости и растворимость бромида серебра на основании значений стандартных электродных потенциалов для хлорсеребряного (+0,222 В) и серебряного (+0,799 В) электродов.

4. Определите стандартный окислительно-восстановительный потенциал для процесса

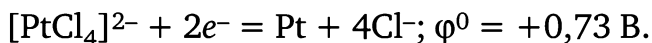
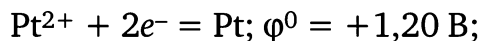


если стандартный окислительно-восстановительный потенциал для процесса



равен +1,69 В.

5. Определите константу нестойкости иона тетрахлороплатината(II)  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  на основании значений стандартных электродных потенциалов:



6. Рассчитайте константу равновесия реакции диспропорционирования  $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$  при  $25^\circ\text{C}$ .

7. Рассчитайте константу равновесия реакции  $\text{ZnSO}_4 + \text{Co} = \text{CoSO}_4 + \text{Zn}$  при  $25^\circ\text{C}$  по данным о стандартных электродных потенциалах.

8. ЭДС элемента, в котором обратимо протекает реакция  $0,5\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Ag} = \text{AgCl} + \text{Hg}$ , равна  $0,456 \text{ В}$  при  $298 \text{ К}$  и  $0,439 \text{ В}$  при  $293 \text{ К}$ . Рассчитайте  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  реакции.

9. Вычислите тепловой эффект реакции  $\text{Zn} + 2\text{AgCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$ , протекающей в гальваническом элементе при  $273 \text{ К}$ , если ЭДС элемента  $E = 1,015 \text{ В}$  и температурный коэффициент ЭДС  $= -4,02 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}$ .

10. Изменение энтальпии реакции  $\text{Pb} + 2\text{AgCl} = \text{PbCl}_2 + 2\text{Ag}$ , протекающей в гальваническом элементе, равно  $-105,1 \text{ кДж/моль}$ . ЭДС этого элемента равна  $0,4901 \text{ В}$  при  $298,2 \text{ К}$ . Рассчитайте ЭДС элемента при  $293,2 \text{ К}$ .

## Глава 7

# ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

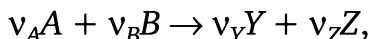
Далеко не всегда термодинамически возможные реакции осуществляются в действительности. Это связано с тем, что в термодинамике нет параметра времени, поэтому она не дает ответ, как скоро наступит данное состояние. Определение условий, при которых термодинамически возможные реакции будут протекать с достаточной скоростью, составляет одну из основных задач химической кинетики. В кинетике вводится фактор времени, который в термодинамике не рассматривается.

*Химическая кинетика* — учение о химическом процессе, его механизме и закономерностях протекания во времени. Химическая кинетика — инструмент для установления механизма химических реакций, связи строения и реакционной способности реагирующих частиц.

### 7.1. Скорость химической реакции

*Скорость простой гомогенной химической реакции*  $W$  равна числу элементарных химических актов, протекающих в единице объема за единицу времени.

В замкнутой системе при постоянном объеме и равномерном распределении реагентов по всему объему реактора скорость химической реакции прямо пропорциональна изменению концентрации реагентов во времени. Следует различать скорость расходования реагента или образования продукта и скорость химической реакции. Если в системе протекает реакция в соответствии со стехиометрическим уравнением



то скорость этой реакции равна

$$W = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{\nu_Y} \frac{dC_Y}{dt} = \frac{1}{\nu_Z} \frac{dC_Z}{dt},$$

т. е. она не зависит от того, по какому веществу ( $A, B, Y, Z$ ) экспериментатор следит за процессом. Только при стехиометрическом коэффициенте  $\nu_A$ , равном единице,  $W = W_A$ . Стехиометрические коэффициенты должны сохраняться постоянными в ходе всего процесса, в противном

случае необходимо принимать во внимание их изменение во времени, что может иметь место в случае сложных реакций.

Для сложных реакций следует различать скорость процесса в целом и скорость отдельных составляющих его стадий; скорость элементарной стадии может быть и больше, и меньше скорости совокупного химического превращения. Скорость химической реакции выражается в моль/(л·с) или моль/(дм<sup>3</sup>·с), но может быть выражена и в других единицах.

Если реагенты неравномерно распределены по объему  $V$ , то реакция может протекать в разных точках реактора с разной скоростью. В этих случаях надо отличать истинную скорость реакции в данном микрообъеме  $W(x, y, z) = dC(x, y, z)/dt$  от средней скорости:

$$W = V^{-1} \int_0^V \frac{dC}{dt} dV.$$

Если система замкнута, но ее объем изменяется в ходе реакции (реакцию проводят при постоянном давлении), то концентрация будет изменяться за счет химической реакции и изменения объема системы. В этом случае для исходного вещества

$$W = -\frac{dC}{dt} - \frac{C_0}{V_0} \frac{dV}{dt}.$$

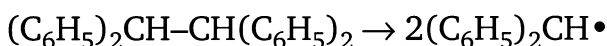
В сложной химической реакции, где участвуют активные промежуточные продукты, скорость реакции нельзя вычислять как скорость изменения концентрации промежуточного продукта.

## 7.2. Кинетическая классификация химических реакций

Вследствие огромного разнообразия химических реакций едва ли возможна их единая классификация. Деление реакций на группы возможно с различных точек зрения.

1. Простые и сложные химические реакции.

**Простая** (элементарная) **реакция** состоит из однотипных элементарных актов, например:



В простой химической реакции реагенты непосредственно превращаются в продукты без образования промежуточных частиц. Простая реакция протекает без участия катализатора и не тормозится ингибиторами.

**Сложная** (многостадийная) **реакция** состоит из нескольких (иногда большого числа) простых реакций — элементарных стадий, связанных друг с другом через реагенты или продукты. Часто продукт одной ста-

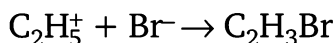
дии служит реагентом для других стадий, являясь промежуточным продуктом. Если промежуточный продукт очень быстро подвергается последующим превращениям, то он является лабильным промежуточным продуктом и обычно присутствует в системе в весьма низкой квазиравновесной концентрации.

2. С точки зрения числа частиц, вступающих в реакцию и образующихся в реакции, простые реакции делятся на моно-, би- и тримолекулярные реакции.

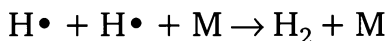
**Мономолекулярная реакция** — простая реакция, в элементарном акте которой превращается одна частица (молекула, радикал, ион), например диссоциация пероксида по O–O-связи:



**Бимолекулярная реакция** — простая реакция, в которой превращаются две частицы (молекулы, радикалы, ионы), например:

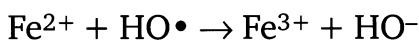
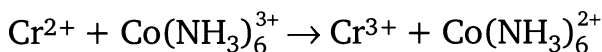


**Тримолекулярная реакция** протекает с участием трех частиц при их одновременном столкновении. Иногда бимолекулярное превращение происходит с участием третьей частицы. Например, рекомбинация атомов в газе всегда протекает в тройных столкновениях, так как только в этом случае достигается стабилизация двухатомной молекулы путем передачи энергии рекомбинации третьей частице:



3. В зависимости от того, как происходит перераспределение электронов и химических связей в химических реакциях, их можно разделить на окислительно-восстановительные, гомолитические, гетеролитические и синхронные.

**Окислительно-восстановительная реакция** — реакция, в которой один реагент (**восстановитель**) теряет, а другой (**окислитель**) приобретает один или два электрона, например:



**Гомолитическими** называют реакции, в которых разрыв химической связи сопровождается разъединением пары электронов, ее образующих, а возникновение новой связи протекает как соединение двух фрагментов, каждый из которых является носителем одного неспаренного электрона. В гомолитических реакциях всегда участвуют или образуются частицы с неспаренным электроном: свободные радикалы, ион-радикалы, сольватированный электрон.

**Гетеролитическими** называют реакции, в которых разрыв существующих и образование новых связей происходят с сохранением электронной пары (гетеролитически).

**Гетеролиз** (гетеролитический распад молекул) происходит по реакции типа



4. Химические реакции часто осуществляются при воздействии того или иного физического агента на химическую систему.

**Термическая реакция** происходит при воздействии тепла, когда реагенты активируются только за счет теплового движения молекул. Реакция протекает *изотермически*, если в течение всего опыта  $T = \text{const}$ , и *неизотермически*, если температура меняется в ходе процесса; при отсутствии теплоотвода реакция идет *адиабатически*.

**Фотохимические реакции** протекают при воздействии света на химическую систему. Свет может вызвать диссоциацию молекул на радикалы (гомолитические реакции), ионизацию молекул с последующим превращением ионов, ион-радикалов и атомов с молекулами и друг с другом.

**Электрохимические реакции** происходят в объеме и на поверхности электродов при пропускании через систему (раствор или твердую фазу) электрического тока.

**Механохимические реакции** возникают в твердом теле при его механическом разрушении, включают распад молекул на свободные радикалы и ионизацию молекул.

5. Химические реакции различаются по фазовому состоянию реагирующей системы.

**Гомофазная реакция** протекает в одной фазе, гомофазные реакции делятся на *газофазные* (в газовой фазе), *жидкофазные* (в жидкой фазе) и *твёрдофазные* (в твердой фазе), но не сопровождаются образованием новой фазы.

**Гетерофазная реакция** возникает на границе раздела двух фаз (газ — жидкость, жидкость — жидкость, газ — твердое тело, жидкость — твердое тело, твердое тело — твердое тело). Гетерофазными являются реакции превращения твердых тел, сопровождающиеся образованием новой фазы.

6. В зависимости от того, какие реагенты вступают в реакции, простые реакции делят на *молекулярные* (участвуют только молекулы), *радикальные* (по крайней мере один из реагентов — атом, свободный радикал или ион-радикал), *ионные* (один или более ионов), *реакции возбужденных молекул* (в фотохимических процессах), *реакции сольватированного электрона*, *реакции с участием комплексов*.

7. Сложные реакции по способу, которым простые реакции сочленяются в сложный химический процесс, можно разделить на *обратимые* (равновесные), *параллельные* (включая конкурирующие), *последова-*

тельные, последовательно-параллельные, последовательные с обратимыми стадиями, сопряженные и самосопряженные реакции.

По линии катализатора сложные реакции можно разделить на некаталитические, каталитические (катализатор участвует в процессе с самого начала его проведения) и автокаталитические (катализатор образуется в качестве конечного или промежуточного продукта).

Особое место среди сложных реакций занимают *цепные реакции*, проходящие с участием активных промежуточных частиц (атомов, свободных радикалов, возбужденных молекул, нестабильных ионов) в циклически повторяющихся стадиях, например цепная реакция хлора с водородом.

С точки зрения участия ингибитора сложные реакции делят на неингибированные, ингибированные (ингибитор присутствует в исходной смеси), автоингибированные (ингибитор образуется в ходе реакции).

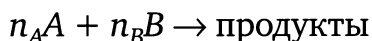
8. Возможно деление реакций (простых и сложных) по скорости их протекания на *медленные* и *быстрые*. Скорость быстрых (*диффузионно-контролируемых*) реакций зависит от скорости встреч частиц-реактивов. Медленные реакции лимитируются химическим взаимодействием частиц, которое протекает значительно медленнее скорости диффузии (встречи) реактивов.

### 7.3. Формулировка закона действия масс

Если в элементарном акте простой реакции участвуют две частицы ( $A + B \rightarrow \text{продукты}$ ), то число элементарных актов будет прямо пропорционально числу встреч частиц  $A$  и  $B$ , а это число в единице объема за единицу времени прямо пропорционально произведению  $C_A \cdot C_B$ . Следовательно, для бимолекулярной реакции  $A + B \rightarrow \text{продукты}$   $W \sim C_A C_B$ .

**Закон действия масс:** *скорость простой гомогенной химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.*

Для реакции



кинетическое уравнение имеет вид

$$W = k C_A^{n_A} C_B^{n_B} \text{ или } W = k \prod C_i^{n_i},$$

где  $\Pi$  — символ произведения;  $C_i$  — концентрация  $i$ -го реактива;  $k$  — константа скорости реакции.

Закон действия масс выполняется при определенных условиях.

1. Химическая реакция протекает только за счет энергии теплового движения молекул. Если реакцию вызывают свет, электрический ток



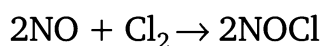
или проникающее излучение, то закон действия масс видоизменяется, скорость превращения зависит не только от  $c_A$ ,  $c_B$  и т. д., но и от характера подводимой энергии и ее количества.

2. Протекание реакции не нарушает равновесное (максвелл-больцмановское) распределение энергии по степеням свободы реагирующих частиц. Это условие выполняется в тех случаях, когда скорость передачи энергии (поступательной, вращательной, колебательной) от частицы к частице много больше скорости химического превращения. Нарушения этого условия отражаются на кинетике реакции. Например, мономолекулярная реакция протекает по закону бимолекулярной реакции, если процесс лимитируется передачей энергии.

3. Реагенты равномерно распределены по объему реактора.

4. Изменение концентраций реагентов не меняет свойств среды и физического состояния частиц реагентов. Это условие часто нарушается для жидкофазных реакций с участием ионов и полярных молекул. Изменение концентрации реагента, диссоциирующего на ионы, может изменить ионную силу и pH раствора, что отразится на скорости реакции.

**Порядок реакции** по данному реагенту (частный порядок) равен показателю степени, в которой концентрация реагента входит в кинетическое уравнение для скорости реакции. Например, в реакции, скорость которой  $W = kC_A^{n_A}$ , порядок реакции по реагенту A равен  $n_A$ . Для простой реакции порядок по данному реагенту равен числу частиц реагента, участвующих в одном элементарном акте, и совпадает с молекулярностью реакции. Так, для реакции



порядок реакции по  $\text{Cl}_2$  равен 1, а по NO — 2.

**Общий порядок реакции** ( $n$ ) равен сумме показателей степеней концентраций всех реагентов, которые входят в кинетическое уравнение для скорости реакции.

Если  $W = k \prod c_i^{n_i}$ , то  $n = \sum n_i$ . Для простой реакции общий порядок — это число всех частиц, участвующих в одном элементарном акте. Для реакции  $2\text{NO} + \text{Cl}_2$  общий порядок реакции равен 3.

Порядок реакции имеет несколько различный смысл для простых и сложных реакций. Порядок простой реакции равен числу частиц, участвующих в элементарном акте; он всегда положителен и целочислен. Если сложная реакция представляет собой ряд последовательных стадий, из которых первая определяет скорость всего процесса, то порядок суммарной реакции обычно равен порядку этой определяющей скорости стадии. В общем случае порядок сложной реакции может быть целочисленным, дробным, переменным и даже отрицательным (для автокаталитических и цепных автоиницированных процессов).

## 7.4. Реакции различных порядков

**Скорость реакции первого порядка**  $A \rightarrow Z$  прямо пропорциональна концентрации реагента:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_Z}{dt} = kC_A.$$

Кинетические кривые изменения  $C_A$  и  $C_Z$  описывают формулами

$$C_A = C_{A0}e^{-kt} \quad \text{или} \quad \ln C_A = \ln C_{A0} - kt,$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$$

(размерность константы  $k$  — [время<sup>-1</sup>]);

$$C_Z = C_{Z0} + C_{A0}(1 - e^{-kt}),$$

где  $C_A = C_{A0}$  и  $C_Z = C_{Z0}$  при  $t = 0$ .

Период полупревращения  $\tau_{1/2} = \ln 2/k = 0,69/k$ , т. е. не зависит от исходной концентрации реагента и является характеристикой реакции первого порядка.

Для **бимолекулярной реакции второго порядка**  $A + B \xrightarrow{k} Z$ , если сходные концентрации реагентов равны,  $C_A = C_B$ :

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_Z}{dt} = kC_A^2 \quad \text{и} \quad k = \frac{1}{2t}(C_A^{-1} - C_{A0}^{-1})$$

(размерность  $k$  — [концентрация<sup>-1</sup>·время<sup>-1</sup>]); или  $C_A = C_B = C_{A0}(1 + 2C_{A0}kt)^{-1}$ .

В начальный момент времени ( $t = 0$ )  $C_A = C_{A0}$ ,  $C_B = C_{B0}$  и  $C_Z = C_{Z0}$ .  
Скорость реакции

$$W_A = W_B = W_Z = kC_A^2 = kC_{A0}^2(1 + 2C_{A0}kt)^{-2}.$$

Период полупревращения  $\tau_{1/2} = 1/(2C_{A0}k)$ .

**Скорость химической реакции нулевого порядка** не зависит от концентрации реагирующих веществ (реакции на границе раздела фаз, лимитирующим является процесс диффузии):

$$-\frac{dC}{dt} = k, \quad \text{или} \quad -dC = kdt.$$

Интегрируем, получаем:  $-C = kt + \text{const}$ .

При  $t = 0$  имеем  $\text{const} = -C_0$ . Получаем:

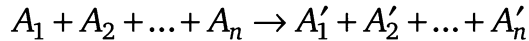
$$-C = kt - C_0;$$

$$k = (C_0 - C)/t = x/t$$

(размерность — [концентрация · время<sup>-1</sup>]).

Период полупревращения:  $\tau_{1/2} = C_{A0}/(2k)$ .

Выведем общее выражение константы скорости для реакции  $n$ -го порядка



Если условиями реакции являются постоянство объема системы  $V$  и равенство числа молей каждого участника реакции в исходный момент, то дифференциальное уравнение скорости запишется так:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^n, \quad (7.1)$$

где  $x$  — степень превращения;  $a$  — начальная концентрация.

Так как объем идеального газа по закону Бойля — Мариотта при постоянной температуре обратно пропорционален давлению, то

$$k \sim p^{n-1}. \quad (7.2)$$

Согласно (7.2) для реакций первого порядка количество реагирующего в единицу времени вещества не зависит от общего давления, для бимолекулярных реакций — прямо пропорционально общему давлению, а для тримолекулярных — прямо пропорционально квадрату общего давления и т. д.

Разделяя переменные и интегрируя (7.1) в пределах от 0 до  $t$  и, соответственно, от 0 до  $x$ :

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^n} = \int_0^t k dt,$$

получим

$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{n-1} \frac{a^{n-1} - (a-x)^{n-1}}{a^{n-1}(a-x)^{n-1}}.$$

Подставляя  $x = a/2$  и  $t = \tau$  (где  $\tau$  имеет смысл времени полураспада), находим:

$$\tau = \frac{1}{k} \frac{1}{n-1} \frac{2^{n-1} - 1}{a^{n-1}}. \quad (7.3)$$

Таким образом, время полураспада обратно пропорционально количеству исходного вещества, взятому в степени, на единицу меньшей, чем порядок реакции. Эта зависимость может быть положена в основу метода определения порядка реакции. Так, логарифмируя (7.3), получим

$$\lg \tau = \lg \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} - (n-1) \lg a.$$

В координатах « $\lg \tau$  —  $\lg a$ » это уравнение выражается прямой, представленной на рис. 7.1, где  $\operatorname{tg} \alpha = n - 1$ .

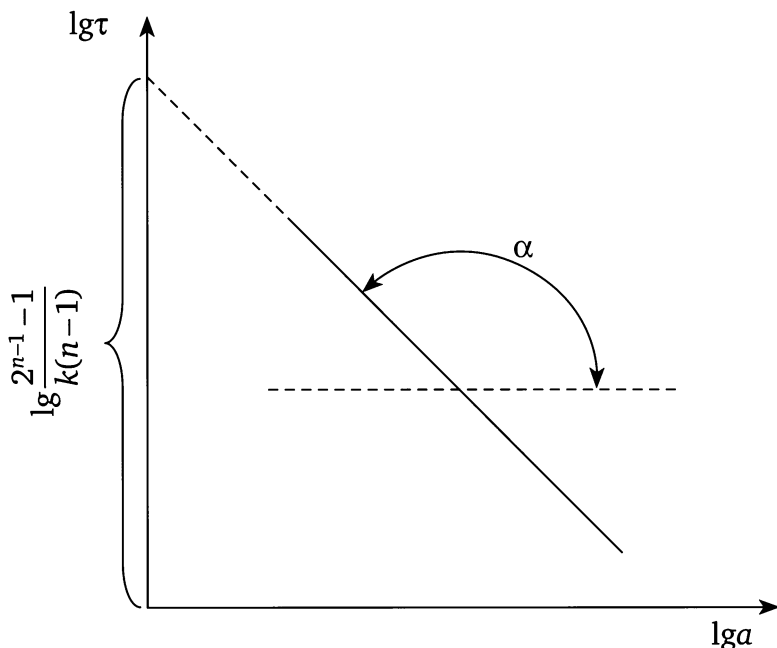


Рис. 7.1. Зависимость  $\lg \tau$  —  $\lg a$

## 7.5. Методы определения порядка реакции

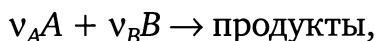
1. Порядок реакции  $n_A$  по данному реагенту  $A$  можно определить, взяв остальные реагенты в таком избытке, что их изменением в ходе опыта можно пренебречь.

В этом случае

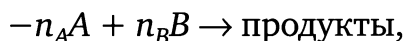
$$W = k' C_A^{n_A}, k' = v_A k C_{B0}^{n_B}.$$

Чтобы найти общий порядок реакции  $n = n_A + n_B$ , целесообразно взять реагенты в стехиометрическом соотношении.

Если стехиометрическое уравнение реакции имеет вид



а кинетическое уравнение



то при  $C_{A0} / C_{B0} = W_A / W_B$

$$W_A = k v_A C_A^{n_A} \left( \frac{v_B}{v_A} \right)^{n_B} = k' C_A^n, k' = W_A (W_B / W_A)^{n_B} k.$$

**2. Метод Пауэлла.** Метод состоит в определении по кинетической кривой расходования исходного вещества. В общем случае

$$-dC_A / dt = kC_A^n,$$

где  $k' = kv_A C_{B0}$ .

Широко используют такой прием: по экспериментальным данным строят зависимость в координатах « $f(x) — t$ », где вид  $f(x)$  соответствует конкретному  $n$ .

Например, для  $n = 1$  должна выполняться линейная зависимость в координатах « $\lg x — t$ », для  $n = 2$  — в координатах « $x^{-1} — t$ » и т. д. Для надежного определения порядка реакции необходимо вести реакцию на достаточную глубину (рис. 7.2).

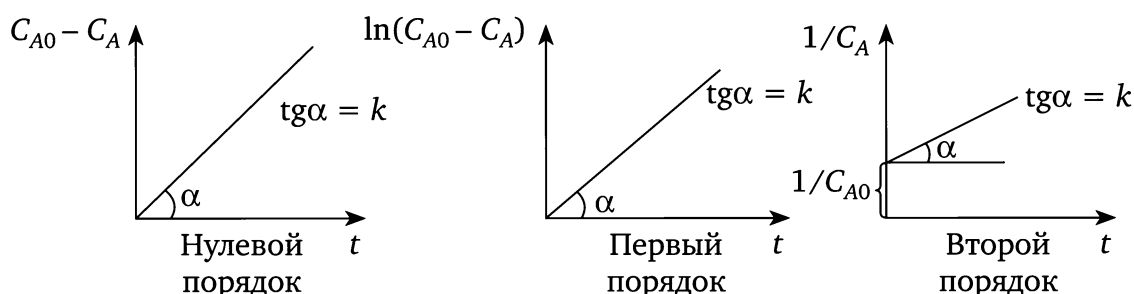


Рис. 7.2. Изменение концентрации во времени для реакций различных порядков

**3. Определение по времени превращения на  $1/p$  часть.** Время превращения вещества на  $1/p$  часть  $t_{1/p}$  однозначно связано с  $C_0$  и  $n$ :  
если  $n = 1$ , то

$$t_{1/p} = 2,3 \lg [p / (p - 1)];$$

если  $n \neq 1$ , то

$$t_{1/p} = \left[ \left( \frac{p}{p-1} \right)^{n-1} - 1 \right] \frac{C_0^{-(n-1)} k^{-1}}{n-1}.$$

**4. Метод Нойса и Оствальда.** Если провести серию опытов с разными  $C_0$ , то порядок реакции находят из графика:

$$\lg \frac{t_{1/p}}{t'_{1/p}} = (n-1) \lg \frac{C'_0}{C_0}.$$

Можно использовать и один опыт, измерив  $C_0$  при разных  $t$ :

$$\frac{t_{1/p}}{t_{1/q}} = \frac{[p / (p-1)]^{n-1} - 1}{[q / (q-1)]^{n-1} - 1}.$$

**5. По зависимости начальной скорости реакции от исходной концентрации реагента.** Начальная скорость реакции прямо пропор-

циональна  $C_0$ . Проведя серию опытов с разными исходными концентрациями реагента, строят логарифмическую анаморфозу

$$\lg W_0 = \text{const} + n \lg C_{A0},$$

затем по наклону прямой находят порядок реакции

$$n = \Delta \lg W / \lg C_0.$$

Для надежного определения порядка реакции необходимо менять  $C_A$  в достаточно широком диапазоне. Например, если проведены два опыта, в которых концентрации реагента отличаются в два раза, а ошибка в измерении скорости составляет 5 %, то средняя ошибка в определении  $n$  равна 22 %.

**6. Метод Вант-Гоффа.** Метод состоит в определении порядка реакции по зависимости изменяющейся во времени скорости реакции от концентрации реагента.

В процессе реакции расходуется реагент и уменьшается скорость реакции, причем скорость реакции в данный момент  $W_t$  однозначно связана с концентрацией вещества  $C_t$ :

$$\lg W_t = \text{const} + n \lg C_t.$$

Для нахождения порядка реакции определяют в различные моменты времени скорость реакции  $W_t$  и концентрацию реагента  $C_t$  и, построив логарифмическую анаморфозу, находят  $n$ .

## 7.6. Константа скорости химической реакции

Согласно закону действия масс скорость простой реакции равна

$$W = k \prod_i C_i^{n_i}. \quad (7.4)$$

**Константа скорости реакции ( $k$ )** — коэффициент пропорциональности между скоростью химической реакции и произведением концентраций реагирующих веществ. Константа скорости численно равна скорости химической реакции, когда концентрации всех реагентов равны единице:  $W = k$  при  $C_A = C_B = 1$ .

Если реакция  $A$  с  $B$  по своему механизму сложная (в ней участвуют активные промежуточные продукты, катализатор и т. д.) и при этом подчиняется уравнению (7.4), то  $k$  называют *эффективной константой скорости реакции*; ИЮПАК рекомендует называть  $k$  в этом случае *коэффициентом скорости реакции*.

Часто реакцию проводят в условиях, когда концентрации всех реагентов, кроме одного, взяты в избытке и в ходе опыта практически не меняются. В этом случае

$$W = kC_A^{n_A}C_B^{n_B} = k_{\text{набл}}C_A^{n_A},$$

а коэффициент  $k_{\text{набл}} = kC_A^{n_A}$  называют *эффективной*, или *наблюдаемой*, *константой скорости реакции* при  $C_B \gg C_A$ .

Для случая  $n_A = 1$  такой коэффициент часто называют коэффициентом скорости реакции псевдопервого порядка. Константа скорости реакции порядка  $n$  имеет размерность  $[(\text{время})^{-1} \cdot (\text{концентрация})^{-(n-1)}]$ . Численное значение зависит от единиц, выбранных для измерения времени и концентрации.

Существует ряд методов вычисления константы скорости химической реакции.

**По кинетической кривой.** Если  $n = 1$ , то  $k = t^{-1} \ln 10 \cdot \lg(C_{A0}/C_A)$ . Если суммарный порядок реакции —  $n$ , а порядок реакции по данному компоненту равен 1 и все реагенты, кроме  $A$ , взяты в избытке, то

$$k = \ln 10 \lg(C_{A0}/C_A) / \left( t \prod_{i=2}^n C_{i0} \right).$$

Для реакции  $A + B \rightarrow \text{продукты}$   $k$  находят из уравнения

$$k = \frac{\ln 10}{t(C_{A0} - C_{B0})} \left( \lg \frac{C_A}{C_B} - \lg \frac{C_{A0}}{C_{B0}} \right).$$

**По периоду полупревращения.** Период полупревращения однозначно связан с константой скорости и исходной концентрацией реагента, что позволяет вычислить  $k$ . Так, для реакции первого порядка  $k = \ln 2 / \tau_{1/2}$ , для реакции второго порядка  $k = C_0^{-1} \tau_{1/2}$  и т. д.

**По начальной скорости реакции.** Поскольку в начальный момент времени расходование реагентов незначительно, то

$$W = k \prod_i C_{i0}^{n_i} \quad \text{и} \quad k = W / \prod_i C_{i0}^{n_i}.$$

**По изменению скорости реакции во времени.** Измерив концентрации реагентов в момент времени  $t'$  и  $t''$  ( $C'$  и  $C''$ ), можно вычислить среднюю скорость реакции и найти  $k$ , при  $v = 1$  имеем

$$\overline{W} = \frac{C' - C''}{t'' - t'}, \quad \overline{C} = \frac{1}{2}(C' + C''), \quad k = \overline{W} / \overline{C}^n.$$

## 7.7. Уравнение Аррениуса. Энергия активации

Превращение исходных частиц в продукты реакции, как правило, связано с преодолением потенциального барьера, который называют *энергией активации химической реакции* ( $E_a$ ).

Наличие потенциального барьера обусловлено тем, что каждая частица (молекула, радикал, ион) — энергетически более или менее устойчивое образование. Перестройка реагирующих частиц требует

разрыва или ослабления отдельных химических связей, на что необходимо затратить энергию. Доля частиц с энергией больше  $E_a$  равна  $e^{-E_a/(RT)}$  (**закон Больцмана**). В химическом превращении участвуют только такие частицы, энергия которых больше  $E_a$ , поэтому константа скорости реакции  $k \sim e^{-E_a/(RT)}$ . Впервые зависимость  $k$  от  $T$  выведена С. А. Аррениусом из экспериментальных данных. Она имеет вид

$$k = Ae^{-E_a/(RT)}, \text{ или } \lg k = \lg A - \frac{E_a}{2,3R} \frac{1}{T}.$$

В эту формулу входят два параметра: энергия активации  $E_a$  и предэкспоненциальный множитель (предэкспонента)  $A$ . Энергия активации есть тот минимальный избыток энергии, которым должна обладать частица (или пара реагирующих частиц), чтобы вступить в химическую реакцию. Эту формулировку принято называть **законом Аррениуса**. Экспонента  $e^{-E_a/(RT)}$  представляет собой долю активных частиц или активных столкновений частиц, приводящих к реакции. Предэкспоненту  $A$  можно рассматривать как константу скорости, с которой реагируют активные частицы. Как нетрудно видеть,  $k = A$  при  $E_a = 0$  и  $k \rightarrow A$  при  $T \rightarrow \infty$ .

Закон Аррениуса можно вывести теоретически из термодинамики химического равновесия при следующих предположениях:

1) превращению молекулы  $A$  в продукты предшествует ее переход в активную модификацию, что требует затраты энергии  $E_a$ ;

2) эта активная модификация молекул  $A_{\text{акт}}$  образуется по обратимому процессу:  $A \leftrightarrow A_{\text{акт}}$ ,  $K_{\text{акт}} = [A]_{\text{акт}}/[A]$ ; где  $K_{\text{акт}}$  — константа равновесия;

3) концентрация активной модификации молекул  $A$  очень мала, так что их образование практически не меняет концентрацию исходных молекул, поэтому  $[A]_{\text{акт}} = K_{\text{акт}}[A]$ ;

4) активная модификация превращается в конечный продукт со скоростью, не зависящей от температуры, т. е. константа скорости химической реакции

$$k = \text{const} \cdot [A]_{\text{акт}} = \text{const} \cdot K_{\text{акт}}[A];$$

поскольку, согласно термодинамике,  $d \ln K_{\text{акт}}/dT = +E_a/(RT^2)$ ,

$$d \ln k/dT = d \ln K_{\text{акт}}/dT = E_a/(RT^2),$$

или

$$\ln k = -E_a/(RT) + \text{const}.$$

Положив  $\text{const} = \ln A$ , где  $A$  — постоянная, не зависящая от температуры, имеем

$$\ln k = \ln A - E_a/(RT), \text{ или } k = Ae^{-E_a/(RT)}.$$



Из этого вывода ясны условия, при которых простая химическая реакция следует закону Аррениуса. Во-первых, активация молекул происходит только за счет тепловой энергии. Если молекулы возбуждаются светом, заряженными частицами и т. д., то закон Аррениуса может не выполняться. Во-вторых, протекание реакции не должно нарушать равновесного распределения энергии по степеням свободы реагирующих частиц (условие 2).

Зависимость скорости реакции от температуры иногда выражают через температурный коэффициент. Температурный коэффициент  $\alpha(T)$  показывает, во сколько раз увеличивается скорость химической реакции при увеличении температуры на 10 К:

$$\alpha(T) = \frac{W(T+10)}{W(T)};$$

$$E_a = 0,1T(T + 10)R \ln \alpha(T).$$

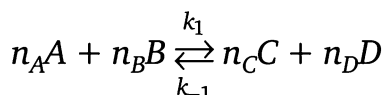
Для некоторых элементарных реакций, таких как рекомбинация атомов, радикалов и ионов,  $E_a \approx 0$ .

## 7.8. Сложные реакции

Сложные реакции делятся на обратимые (равновесные), параллельные (включая конкурентные), последовательные, последовательно-параллельные, последовательные с обратимыми стадиями, сопряженные и самосопряженные. По линии катализа сложные реакции делятся на каталитические и некаталитические. Особое место занимают цепные реакции.

### 7.8.1. Обратимые (равновесные) реакции

Обратимая реакция протекает как в прямом, так и в обратном направлении:



Через некоторое время в замкнутой системе устанавливается равновесие между исходными веществами и продуктами реакции. Прямая и обратная реакции идут с равной скоростью.

Если  $n_A = n_B = n_C = n_D = 1$ , то при равновесии

$$W_1 = k_1 C_A C_B = W_{-1} = k_{-1} C_C C_D.$$

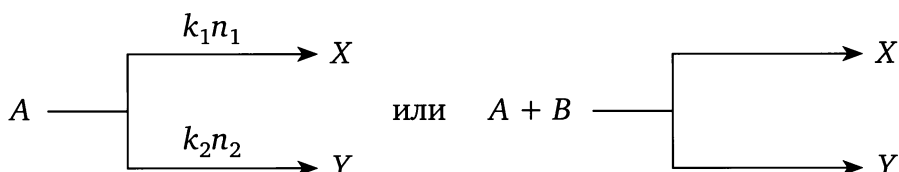
Константа равновесия:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_C C_D}{C_A C_B}.$$

Характеристики обратимой реакции: кинетическое уравнение и константы скорости прямой и обратной реакции; исходные концентрации реагентов ( $C_A = a_0$ ,  $C_B = b_0$  и т. д.); равновесные концентрации реагирующих веществ  $C_A = a_\infty$ ,  $C_B = b_\infty$  и т. д.; константа равновесия  $K$ , энтальпия равновесного процесса  $\Delta H = RT^2 d \ln K / dT$ ,  $\Delta H = E_1 - E_{-1}$ ; энергия Гиббса  $\Delta G = -RT \ln K$ , энтропия равновесия  $\Delta S^0$ .

### 7.8.2. Параллельные реакции

В параллельных реакциях исходное вещество превращается одновременно в несколько продуктов:



При избытке реагента  $B$  правая схема будет подчиняться кинетическим уравнениям левой схемы.

### 7.8.3. Конкурирующие реакции

В конкурирующих реакциях одно вещество реагирует параллельно с несколькими реагентами, которые, таким образом, конкурируют друг с другом. Такие реакции широко используются для измерения отношений констант скорости реакций.

1.  $A \xrightarrow{k_1} X$ ;  $A + B \xrightarrow{k_2} Y$ .
2.  $A + B \xrightarrow{k_1} X$ ;  $A + C \xrightarrow{k_2} Y$ .

### 7.8.4. Последовательные реакции

В последовательных реакциях продукт одной реакции вступает в следующую реакцию и т. д.:  $A \xrightarrow{k_1} X \xrightarrow{k_2} Y$  (рис. 7.3).

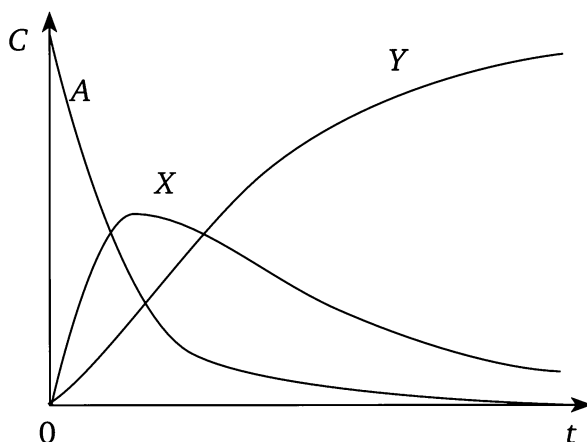


Рис. 7.3. Кинетические кривые продуктов в простой последовательной реакции  $A \rightarrow X \rightarrow Y$  (см. параграф 7.4)

Уравнения в этом случае имеют вид

$$-dC_A/dt = kC_A, C_A = C_{A0}e^{-k_1t}, \quad dC_X/dt = k_1C_A - k_2C_X,$$

$$C_X = \frac{k_1C_A}{k_2 - k_1}(e^{-k_1t} - e^{-k_2t}).$$

### 7.8.5. Квазистационарные концентрации

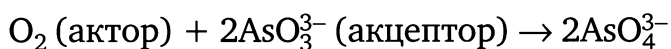
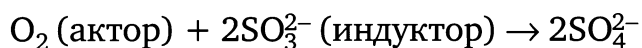
Широко распространены реакции, в которых образуются и реагируют активные промежуточные частицы: атомы, свободные радикалы, лабильные комплексы, химически активные ионы и ионы-радикалы. Эти частицы настолько активно вступают в реакцию, что в системе очень быстро устанавливается динамическое равновесие. Начиная с некоторого времени — времени установления динамического равновесия — концентрация таких активных частиц квазистационарна, т. е. очень близка к концентрации, которая определяется равенством скоростей образования и расходования этих частиц.

### 7.8.6. Сопряженные реакции

Химическая индукция — явление, когда одна химическая реакция вызывает (индуцирует) протекание в системе другой химической реакции, не осуществимой в отсутствие первой. Две реакции, из которых одна индуцирует протекание другой, называют **сoppяженными**. Примером сопряженной реакции может служить совместное окисление молекулярным кислородом сульфит- и арсенит-ионов. Сульфит-ион в водном растворе окисляется кислородом; арсенит-ион не окисляется. Однако если в водном растворе присутствуют и сульфит- и арсенит-ионы, то происходит их совместное окисление, т. е. окисление сульфит-иона индуцирует окисление арсенит-иона.

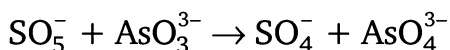
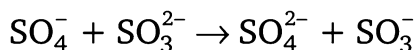
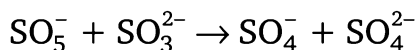
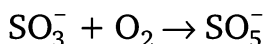
Вещество, которое, реагируя с одним из исходных веществ, индуцирует превращение другого, называют **индуктором** (I); исходное вещество, самопроизвольно реагирующее с индуктором, — **актором** (A), а вещество, вступающее в реакцию с актором только в присутствии индуктора, — **акцептором** (C).

В приведенном примере эти роли распределяются следующим образом:



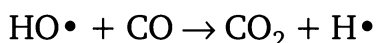
Причина химической индукции — возникновение в процессе реакции активных частиц, которые взаимодействуют как с индуктором, так и с акцептором, вызывая расходование последнего. Такими активными промежуточными продуктами могут быть свободные радикалы, промежуточные окисленные формы ионов, лабильные комплексы и т. д.

В приведенном примере в качестве такого активного промежуточного продукта выступает ион-радикал:



Последняя реакция и обуславливает индукцию.

Реакция  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$  идет только при достаточно высоких температурах. В системе, где протекает реакция  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ , окисляется и CO. Здесь  $\text{O}_2$  — актор;  $\text{H}_2$  — индуктор; CO — акцептор. Индукция обусловлена образованием радикала гидроксила в цепной реакции окисления водорода, который окисляет CO:



Количественной мерой химической индукции служит **фактор индукции** ( $\Phi$ ), представляющий собой отношение скорости расходования акцептора к скорости расходования индуктора:  $\Phi = W_A/W_I$ .

### 7.8.7. Цепные реакции

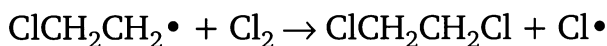
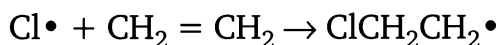
Открыты в 1913 г. М. Боденштейном. Последующее открытие Н. Н. Семеновым разветвленных цепных реакций (1926—1927 гг.) было отмечено Нобелевской премией в 1956 г. (совместно с С. Хиншельвудом). Важное место в этом разделе химии занимают разнообразные цепные радикальные реакции. Свободно-радикальные реакции играют важную роль в таких технологических процессах, как получение полимеров, сополимеров и олигомеров, крекинг, окисление и хлорирование углеводородов. Окислительные процессы приводят к старению полимеров. Радикальные процессы протекают в живом организме.

**Неразветвленные цепные реакции.** Цепная реакция состоит, как правило, из большого числа элементарных стадий. Эти стадии, в зависимости от их роли и места в совокупном цепном процессе, делят на стадии *зарождения, продолжения и обрыва цепей*.

*Зарождение цепи.* Для осуществления цепного процесса необходимо непрерывное генерирование в системе свободных радикалов. Элементарные реакции, или физические процессы образования свободных радикалов из молекул, называются стадиями зарождения цепей.

*Продолжение цепи.* Цепная реакция может возникнуть в таких реагентах, где свободный радикал или атом вызывает цикл превращений с регенерацией исходной радикальной формы.

Например, в смеси хлора с этиленом реализуется последовательность реакций



в результате которой хлор и этилен превращаются в дихлорэтан с регенерацией атома хлора, начинающего цепной процесс. Цикл радикальных реакций, в которых сохраняется свободная валентность, а реагенты превращаются в продукты и регенерируется исходный радикал (атом), начинающий этот процесс, и является звеном цепной реакции.

*Обрыв цепей.* Реакция (или совокупность реакций), в результате которой погибают ведущие цепную реакцию радикалы, называется стадией обрыва цепей.

*Длина цепи.* От соотношения скорости реакций продолжения и обрыва цепей зависит такая важная характеристика цепного процесса, как длина цепи. Длина цепи представляет собой среднее число звеньев, приходящихся на каждый радикал (атом), инициирующий цепную реакцию. Длина цепи показывает, сколько раз (в среднем) успевает регенерироваться данный атом или радикал с момента зарождения цепи до его обрыва.

*Лимитирующая стадия продолжения цепи.* В тех случаях, когда продолжение цепи состоит из двух или более стадий, ведущие цепь активные центры обычно различаются по своей активности. Лимитирующей является такая стадия продолжения цепи, в которой участвует активный центр, ответственный за гибель цепей. Обычно это центр, наименее активный в продолжении цепи. С изменением соотношения концентраций реагентов меняется соотношение между концентрациями активных центров, а это может привести к смене лимитирующей стадии. Лимитирующая стадия зависит и от температуры.

**Разветвленные цепные реакции.** Цепная реакция является разветвленной, если в ней протекает такая стадия, в которой один радикал или атом генерирует образование нескольких атомов и радикалов. В результате при благоприятных условиях в ходе реакции нарастает концентрация активных центров и, соответственно, увеличивается скорость реакции. Это часто приводит к воспламенению или взрыву. Если разветвление происходит в результате взаимодействия атома (радикала) с молекулой, то в силу сохранения нечетного числа электронов в радикальных реакциях в системе из одной возникают 3 частицы с неспаренным электроном (в общем случае  $2n + 1$ ).

*Важной кинетической особенностью разветвленных цепных реакций, которая отличает их от других реакций, в том числе и цепных, являются критические, или предельные, явления.*

Для систем, которые превращаются по механизму цепных разветвленных реакций, характерно наличие условий, когда реакция протекает быстро, часто со взрывом. Переход от одного режима к другому

происходит при незначительном изменении условий в области критического их значения.

В цепной неразветвленной реакции концентрация активных центров  $n$  зависит только от скоростей инициирования  $W_i$  и обрыва  $W_t$ :

$$W_t = gn,$$

где  $g$  — удельная скорость обрыва цепей,

$$n = W_i/g.$$

В цепной разветвленной реакции ситуация принципиально иная. Акты разветвления обеспечивают возможность прогрессивного увеличения концентрации активных центров во времени.

При обрыве и разветвлении цепей по реакции 1-го порядка с удельными скоростями  $g$  и  $f$  соответственно скорость изменения концентрации активных центров  $n$  описывается уравнением

$$dn/dt = W_i - (g - f)n.$$

Возможны два принципиально различных режима протекания реакции:

— *квазистационарный*, когда  $g > f$ , т. е. обрыв преобладает над разветвлением; тогда  $n = W_i/(g - f) = \text{const}$  начиная с  $t > (g - f)^{-1}$ ;

— *нестационарный*, когда  $f > g$ , т. е. преобладает разветвление.

В этом случае концентрация активных центров непрерывно нарастает во времени, и если не принимать во внимание расходования реагентов и изменения во времени  $W_i$  и  $f$ , то

$$n = W_i(f - g)^{-1}(e^{(f - g)t} - 1).$$

Критическим условием перехода системы из одного состояния в другое является равенство  $f = g$ . Таким образом, цепная реакция с разветвлением протекает как *самоускоряющийся* процесс только тогда, когда активные центры быстрее вступают в акты разветвления, чем в акты обрыва.

## 7.9. Теории химической кинетики

Основная 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.

Для теоретического расчета констант скоростей используют две теории:

1) теорию активных соударений, или теорию бимолекулярных реакций Аррениуса (1889 г.);

2) метод активированного комплекса, или теорию переходного состояния (Эйринг и Поляни, 1935 г.).

### 7.9.1. Теория активных соударений

Теория соударений основана на подсчете числа столкновений между реагирующими частицами, которые представляются в виде упругих шаров. Предполагается, что столкновение приведет к реакции, если выполняются два условия:

- 1) поступательная энергия частиц превышает энергию активации  $E_a$ ;
- 2) частицы правильно ориентированы в пространстве относительно друг друга.

Первое условие вводит в выражение для константы скорости множитель  $\exp(-E_a/(RT))$ , который равен доле активных столкновений в общем числе столкновений. Второе условие дает так называемый стерический множитель  $P$  — константу, характерную для данной реакции (см. ниже).

Для примера рассмотрим энергетическую диаграмму условной экзотермической реакции (рис. 7.4).

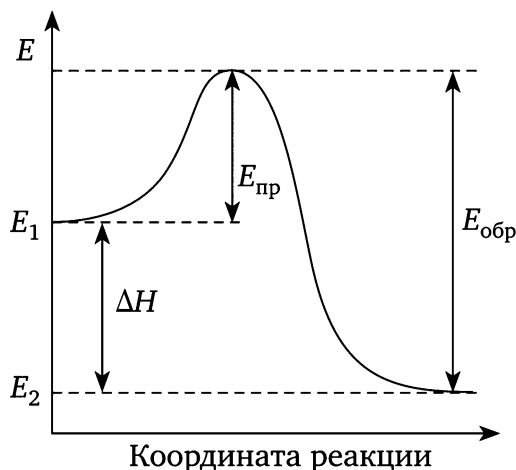
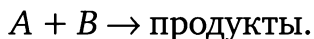


Рис. 7.4. Энергетическая диаграмма

На диаграмме:  $E_1$  — средняя энергия исходных частиц,  $E_2$  — средняя энергия конечных частиц,  $\Delta H$  — тепловой эффект,  $\Delta H = E_2 - E_1 < 0$ ,  $E_{пр}$  и  $E_{обр}$  — энергии активации прямой и обратной реакции соответственно.

Чем больше разница в  $E_{пр}$  и  $E_{обр}$ , тем сильнее равновесие сдвинуто в сторону реакции с меньшим значением энергии активации.

Кинетическое уравнение для бимолекулярной реакции:



Если скорость реакции  $W$  и число активных соударений  $Z_A$  выразить в одинаковой размерности, то их можно приравнять:  $W = Z_A$ . Для числа активных соударений имеем

$$Z_A = Z_0 \cdot e^{-E_{он}/(RT)},$$

где  $E_{он}$  — опытное значение  $E_a$ ;  $Z_0$  — общее число соударений.

Запишем для данной реакции закон действующих масс:

$$W = kC_A C_B.$$

Тогда

$$Z_A = kC_A C_B \text{ и } kC_A C_B = Z_0 \cdot e^{-E_{\text{оп}}/(RT)}.$$

При  $C_A = C_B = 1$

$$k = Z_0 \cdot e^{-E_{\text{оп}}/(RT)}.$$

где  $Z_0$  — общее число соударений при единичных концентрациях реагирующих частиц.

По этому уравнению можно было бы теоретически вычислить константу скорости, однако теория имеет упрощенный характер, представляющий, что соударение молекул протекает по закону столкновения упругих шаров. На самом деле это не так, и уравнение справедливо для очень простых молекул. Поэтому в него вводится эмпирический параметр  $P$  — стерический фактор, который учитывает вероятность благоприятного соударения молекул сложной конфигурации:

$$k = PZ_0 \cdot e^{-E_{\text{оп}}/(RT)}, \quad P = 1 \div 10^{-8}.$$

По уравнению Аррениуса  $k = Ae^{-E_a/(RT)}$ .

Опытное значение энергии активации связано с аррениусовской, или истинной, энергией активации соотношением

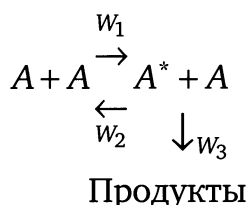
$$E_{\text{оп}} = E_a - RT/2.$$

Во многих случаях величиной  $RT/2$  можно пренебречь. Тогда  $A = PZ$ .

**Схема мономолекулярной реакции на основании теории активных соударений.** Исходя из сказанного любая реакция, в том числе и мономолекулярная, должна идти по второму порядку, так как для ее прохождения необходимо столкновение двух частиц. На самом деле многие мономолекулярные реакции имеют первый порядок, при этом порядок одной и той же реакции может меняться от первого до второго при изменении давления или концентрации.

Для объяснения в 1922 г. Ф. Линдеманом был предложен следующий механизм.

**Схема Линдемана.** В результате соударений молекулы могут не только активироваться, но и терять энергию при последующих соударениях, и механизм мономолекулярной реакции рассматривается как двустадийный:





В результате благоприятного столкновения двух молекул  $A$  со скоростью  $W_1$  образуется активная молекула  $A^*$ , которая, в свою очередь, может распадаться на продукты со скоростью  $W_3$  либо в результате неблагоприятного соударения с молекулой  $A$  дезактивироваться (скорость  $W_2$ ):

$$W_1 = k_1 C_A^2,$$

$$W_2 = k_2 C_{A^*} C_A,$$

$$W_3 = k_3 C_{A^*}.$$

Для стационарного процесса  $W_1 = W_2 + W_3$ , или

$$k_1 C^2 = k_2 C^* C + k_3 C^* = C^* (k_2 C + k_3),$$

откуда

$$C^* = k_1 C^2 / (k_2 C + k_3),$$

где  $C^*$  — концентрация активных молекул.

Подставим в значение  $W_3$ :

$$W_3 = k_3 k_1 C^2 / (k_2 C + k_3).$$

Рассмотрим предельные случаи.

1.  $C$  или  $P$  мало:

$$k_2 C \ll k_3, \text{ т. е. } k_2 C \approx 0, W_3 = k_1 C^2.$$

Ввиду низкой концентрации (давления) молекулы соударяются редко, и лимитирующей будет первая стадия, реакция протекает по второму порядку.

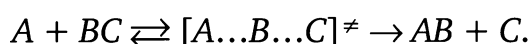
2.  $C$  или  $P$  достаточно велико:

$$k_2 C \gg k_3, \text{ т. е. } W_3 = (k_3 k_1 / k_2) C, k_3 k_1 / k_2 = k_{\text{эф}}, W_3 = k_{\text{эф}} C.$$

В этом случае лимитирующая стадия — распад  $A^*$  на продукты по первому порядку. В случае средних давлений или концентраций порядок мономолекулярной реакции будет дробным.

### 7.9.2. Теория активированного комплекса (переходного состояния, или абсолютных скоростей реакций)

По этой теории превращение исходных веществ в продукты реакции протекает через перестройку начальных конфигураций атомов в конфигурацию продуктов при непрерывном изменении межатомных расстояний. В теории активированного комплекса элементарную реакцию представляют как мономолекулярный распад активированного комплекса по схеме



Предполагается, что между реагентами и активированным комплексом существует квазиравновесие. Константу скорости мономолекулярного распада рассчитывают методами статистической термодинамики, представляя распад как одномерное поступательное движение комплекса по координате реакции. По мере хода процесса начинает ослабевать связь между атомами *B* и *C* в молекуле *BC* и одновременно формироваться связь между атомами *A* и *B*. В результате образуется активированный комплекс, в котором атом *B* одновременно принадлежит к атомам *A* и *C*:



В дальнейшем этот комплекс распадается на продукты. Он не является промежуточным соединением, так как вне системы существовать не может. Реакция с активированным комплексом считается одностадийной; если реакция многостадийна, то у каждой стадии свой активированный комплекс.

Образование активированного комплекса всегда требует затраты некоторого количества энергии, что вызвано, во-первых, отталкиванием электронных оболочек и атомных ядер при сближении частиц и, во-вторых, необходимостью построения определенной пространственной конфигурации атомов в активированном комплексе и перераспределения электронной плотности. Таким образом, по пути из начального состояния в конечное система должна преодолеть своего рода энергетический барьер. Энергия активации реакции приближенно равна превышению средней энергии активированного комплекса над средним уровнем энергии реагентов. Очевидно, что если прямая реакция является экзотермической, то энергия активации обратной реакции выше, нежели энергия активации прямой реакции. Энергии активации прямой и обратной реакции связаны друг с другом через изменение внутренней энергии в ходе реакции.

Основное уравнение теории активированного комплекса имеет вид

$$k = \chi(k_B T/h) K^{\ddagger},$$

где  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К — постоянная Больцмана;  $h = 6,63 \times 10^{-34}$  Дж·с — постоянная Планка;  $K^{\ddagger}$  — константа равновесия образования активированного комплекса, выраженная через молярные концентрации (в моль/л);  $\chi$  — трансмиссионный коэффициент, учитывающий долю активированных комплексов, распадающихся на продукты.

### **Энтальпия и энтропия активации. Физический смысл стерического фактора**

Уравнение изотермы:  $\Delta G^{\ddagger} = -RT \ln K^{\ddagger},$

$$K^{\ddagger} = e^{-\Delta G^{\ddagger}/(RT)},$$

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T \cdot \Delta S^{\ddagger},$$

$$K^\ddagger = e^{-\Delta H^\ddagger / (RT)} \cdot e^{\Delta S^\ddagger / R},$$

$$k = \chi \cdot (k_B T / h) \cdot e^{-\Delta H^\ddagger / (RT)} \cdot e^{\Delta S^\ddagger / R},$$

где  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$  — энтальпия и энтропия активации.

Из теории активных соударений уравнение для константы скорости:

$$k = PZ \cdot e^{-E / (RT)},$$

отсюда  $P = \chi \cdot (k_B T / h) \cdot e^{\Delta S^\ddagger / R} / Z$ , т. е. стерический фактор  $P$  является энтропийным.

## 7.10. Кинетика реакций в растворах

Теория абсолютных скоростей реакций, строго говоря, применима только для рассмотрения реакций в идеальных газах, когда исходные частицы и активированный комплекс можно рассматривать изолированно от окружающей среды.

В растворе образование активированного комплекса из исходных частиц сопровождается теми или иными изменениями молекулярных взаимодействий реагирующих частиц с молекулами растворителя.

Жидкое состояние вещества является промежуточным между твердым и газообразным. Отличаясь от газа и твердого тела, жидкость имеет черты сходства с каждым из этих состояний.

### 7.10.1. Применение теории активированного комплекса к кинетике реакций в растворах

Для применения этой теории к жидкости необходимо учесть межмолекулярные взаимодействия исходных частиц и активированного комплекса с молекулами окружающей среды.

Рассмотрим уравнение переходного состояния

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger.$$

Раствор нельзя считать идеальным, так как имеется межмолекулярное взаимодействие, поэтому необходимо вместо  $K_c$  ввести  $K_a$ :

$$a = \gamma c;$$

$$K_a = K_c \cdot K_\gamma = \frac{C^\ddagger}{C_A \cdot C_B} \cdot \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_A \cdot \gamma_B},$$

$$K_c^\ddagger = \frac{K_a^\ddagger}{K_{\gamma^\ddagger}} = K_a^\ddagger \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma^\ddagger},$$

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} K_a^\ddagger \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger}.$$

При  $\gamma = 1$  система идеальна.

Если перейти к изобарному потенциалу, то

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger} = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger},$$

где  $G_0^\ddagger$  — изобарный потенциал при активности, равной единице;  $k_0$  — константа скорости в среде, для которой коэффициенты активности исходных частиц и активированного комплекса приняты равными единице. Далее,

$$\ln k = \ln k_0 + \ln \left( \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma^\ddagger} \right).$$

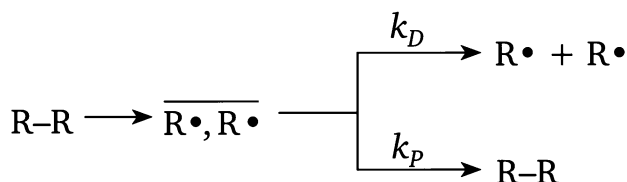
Это соотношение называется **уравнением Бренстеда — Бьеррума**. Данное уравнение в принципе решает вопрос о влиянии среды на скорость элементарной химической реакции, сводя задачу к определению коэффициента активности исходных веществ и активированного комплекса. Однако в то время как существует ряд методов, позволяющих измерить коэффициент активности исходных веществ, величину  $\gamma^\ddagger$  не удастся экспериментально измерить из независимых данных. Поэтому уравнение Бренстеда — Бьеррума имеет лишь теоретическое значение.

### 7.10.2. Влияние среды на скорость гомолитических реакций

В гомолитических реакциях образование активированного комплекса не сопряжено с существенным перераспределением электрических зарядов между реагирующими атомами. Поэтому оно не должно сопровождаться сильным изменением межмолекулярных взаимодействий. В связи с этим можно ожидать, что переход от газовой фазы к жидкой не должен сильно сказываться на величине константы скорости гомолитической реакции. Как правило, изменение  $k$  лежит в пределах одного порядка.

Наиболее заметно влияние среды в гомолитических процессах реализуется при наличии клеточного эффекта. В общем случае явление клеточного эффекта состоит в том, что две частицы растворенного вещества, оказавшись вблизи друг друга, как бы попадают в клетку из молекул растворителя и не могут сразу разойтись на значительное расстояние. Пока частицы находятся в клетке, существует повышенная вероятность их столкновения и, следовательно, взаимодействия между ними. Особенно это проявляется в том случае, если частицы образуются в одной клетке.

Наиболее яркий пример — реакции гомолитического распада:



Вероятность выхода радикалов в объем ( $e$ ) равна

$$e = \frac{k_D}{k_p + k_D}; \quad \frac{1}{e} = 1 + \frac{k_p}{k_D}.$$

### 7.10.3. Влияние среды на скорость гетеролитических реакций

В разбавленных растворах зависимость коэффициента активности иона от ионной силы описывается уравнением Дебая — Гюккеля:

$$\ln \gamma_i = -A \sum z_i^2 \sqrt{J},$$

где  $z_i$  — заряд иона.

Если реагируют  $z_A$  и  $z_B$ , то  $z^\pm = z_A + z_B$ ,

$$(z^\pm)^2 = (z_A + z_B)^2 = z_A^2 + 2z_A z_B + z_B^2,$$

$$z_A^2 + z_B^2 = (z^\pm)^2 - 2z_A z_B,$$

$$z_i^2 = z_A^2 + z_B^2 - (z^\pm)^2 = -2z_A z_B,$$

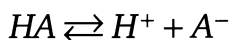
$$\ln \left( \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma^\pm} \right) = -A \cdot (-2z_A z_B) \sqrt{J} = 2A \cdot z_A z_B \sqrt{J}.$$

Это влияние ионной силы называют *первичным солевым эффектом*. Тогда константа скорости определяется уравнением

$$\ln k = \ln k_0 + 2A \cdot z_A z_B \sqrt{J},$$

где  $k_0$  относится к реакции в идеальном растворе.

Уравнение Дебая — Гюккеля является приближением и верно лишь для разбавленных растворов. Изменение ионной силы приводит к изменению степени диссоциации слабого электролита:



$$K_a = K_c \cdot K_\gamma = \frac{\bar{N}_{A^-} \cdot C_{H^+}}{C_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{A^-} \cdot \gamma_{H^+}}{\gamma_{HA}}.$$

С ростом ионной силы величины  $\gamma_A$  и  $\gamma_H$  убывают, так как  $K_\gamma$  падает,  $K_a = \text{const}$ . В результате  $K_c$  растет и константа скорости реакции увеличивается. Это явление называют *вторичным солевым эффектом*.

## 7.11. Введение в фотохимию

### 7.11.1. Фотохимические реакции

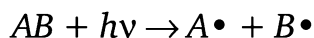
**Фотохимические реакции** — химические реакции, которые инициируются воздействием электромагнитных волн, преимущественно — светом с длиной волны  $\sim 100$ — $1500$  нм (видимая и УФ-область), чему соответствует энергия  $0,8$ — $12,4$  эВ ( $80$ — $1200$  кДж/моль). Примерами

фотохимических реакций являются фотосинтез в растениях, распад бромида серебра в светочувствительном слое фотопластинки, превращение молекул кислорода в озон в верхних слоях атмосферы, фотоизомеризация и т. п.

Все фотохимические реакции протекают в две стадии.

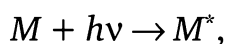
1. *Первичные реакции* протекают непосредственно под действием света (возникновение активных частиц). К этим процессам относятся:

а) диссоциация молекул на атомы или радикалы (фотолиз)

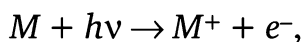


пример:  $\text{Cl}_2 + h\nu = 2\text{Cl}\bullet$ ;

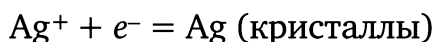
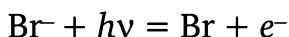
б) возбуждение молекул или атомов с образованием активной частицы (энергии кванта не хватает для диссоциации молекул):



где  $h\nu$  — световой квант;  $M^*$  — возбужденная молекула;

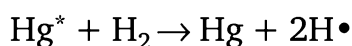
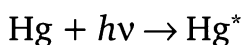


пример — эмульсия AgBr в желатине (при фотографировании). Свет, действуя на молекулу, в которой сравнительно легко осуществляется окислительно-восстановительный процесс, может играть роль фактора, способствующего переносу электрона. Бромистое серебро под действием света разлагается таким образом, что электрон галогена переходит к иону серебра, вызывая его восстановление:



2. *Вторичные реакции* — не требующие света (взаимодействие активных частиц с другими молекулами или друг с другом). Активные частицы, образовавшиеся в первичных процессах, могут передавать свою энергию молекулам другого вещества, которые затем могут вступать в химическую реакцию. Такой процесс называется сенсibilизацией.

Например, диссоциация водорода в присутствии паров ртути (пары ртути — фотосенсибилизаторы, ускоряющие фотохимическую реакцию):



Если облучать молекулярный водород монохроматическим светом с длиной волны, соответствующей одной из спектральных резонансных линий ртути, то никакой диссоциации водорода не происходит. Но до-

статочно добавить к водороду незначительное количество паров ртути, как начинается диссоциация.

### 7.11.2. Законы фотохимии

**Закон Бугера — Ламберта — Беера** (закон поглощения света, используется в спектроскопии): *количество световой энергии, поглощенной раствором, пропорционально концентрации растворенного вещества и длине пути света в поглощающем веществе:*

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l},$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего света;  $I$  — интенсивность прошедшего света;  $l$  — расстояние, через которое проходит свет (длина кюветы);  $c$  — концентрация вещества;  $\epsilon$  — молярный коэффициент экстинкции (характеризует оптические свойства растворенного вещества).

**Закон Гроттуса — Дрепера:** *химически активным является лишь тот свет, который поглощается реакционной средой.*

Пример: диссоциация водорода в присутствии паров ртути.

**Закон фотохимической эквивалентности Штарка — Эйнштейна:** *каждая молекула, реагирующая под действием света, поглощает один квант радиации, вызывающий реакцию.*

Следовательно, количество энергии, поглощаемое одним молекул вещества:

$$E = N_A h \nu = N_A h c / \lambda,$$

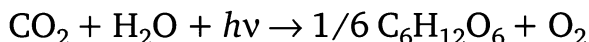
где  $N_A$  — число Авогадро;  $h$  — постоянная Планка;  $\nu$  — частота колебаний;  $\lambda$  — длина волны;  $c$  — скорость света.

При опытной проверке закона фотохимической эквивалентности часто обнаруживаются расхождения с теорией, а именно количество прореагировавшего вещества оказывается больше или меньше количества поглощенной энергии. Эти расхождения объясняются течением вторичных процессов и характеризуются *величиной квантового выхода*  $\phi$  (изменяется в интервале от  $10^{-3}$  до  $10^6$ ):

$$\phi = (\text{Число прореагировавших молекул}) / (\text{Число поглощенных квантов}).$$

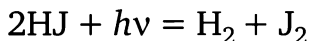
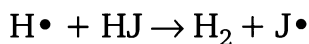
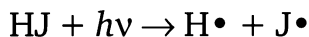
1. *Реакция с квантовым выходом  $\phi = 1$ .* Это реакция, протекающая в одну стадию (отсутствуют вторичные процессы). Например, образование  $\text{H}_2\text{O}_2$  из смеси  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$  или разложение сероводорода в бензольном растворе.

2. *Реакция с квантовым выходом  $\phi < 1$ .* Например, важнейшая реакция синтеза углеводов в растениях:



Реакция сенсibiliзируется хлорофиллом в виде сложных биологических структур — хлоропластов.

3. Реакция с квантовым выходом  $\varphi > 1$ . Пример — реакция фотолиза  $\text{HJ}$  ( $\varphi = 2$ ):



4. Реакция с квантовым выходом  $\varphi \gg 1$ . Это фотокаталитическая реакция, в которой свет выполняет функцию катализатора. Например, цепная реакция образования  $\text{HCl}$  ( $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ ) имеет  $\varphi \approx 10^5$ . Радикал хлора, получившийся непосредственно в фотохимическом процессе, может затем регенерироваться во вторичных процессах, что приводит к большому квантовому выходу.

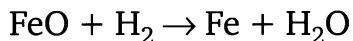
## 7.12. Основы катализа

Понятие катализа было введено Й.-Я. Берцелиусом (1836 г).

**Катализ** — изменение скорости реакции в присутствии некоторых веществ, называемых катализаторами, которые сами в процессе реакции остаются неизменными и по составу, и по количеству.

Различают положительный и отрицательный катализ. В настоящее время до 70 % химических реакций — это процессы каталитические. Катализаторы сильно влияют на скорость реакции, увеличивая ее в случае положительного катализа и понижая в случае отрицательного.

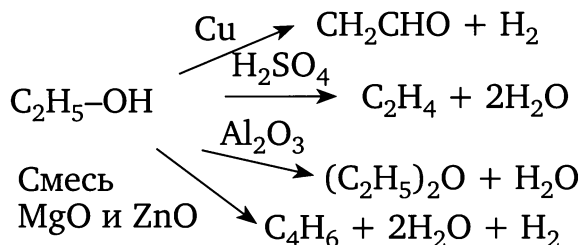
Вещества, уменьшающие скорость реакции, называется *ингибиторами*. Если катализатором является один из продуктов реакции, то такая реакция называется *автокаталитической*. Например, восстановление  $\text{FeO}$  водородом катализируется железом:



### 7.12.1. Особенности катализаторов

1. Катализатор не влияет на положение термодинамического равновесия, т. е. на величину константы равновесия, а только ускоряет достижение состояния равновесия.

2. Катализаторы обладают избирательностью (селективностью) действия, т. е. каждый катализатор ускоряет лишь определенные реакции:





Но существуют универсальные катализаторы, например  $\text{AlCl}_3$  — катализатор хлорирования, изомеризации, алкилирования, полимеризации.

3. Катализатор приводит к уменьшению энергии активации катализируемой реакции по сравнению с реакцией без катализатора. Так как энергия активации входит в показатель степени в уравнении Аррениуса, то даже небольшое ее понижение ведет к сильному увеличению скорости.

В первом приближении явление катализа объясняется следующими соображениями. В ходе реакции образуется неустойчивое промежуточное соединение катализатора с реагирующими веществами (интермедиат), которое затем распадается с регенерацией катализатора. На рис. 7.5 приведена схема протекания некаталитической реакции и той же реакции в присутствии катализатора.

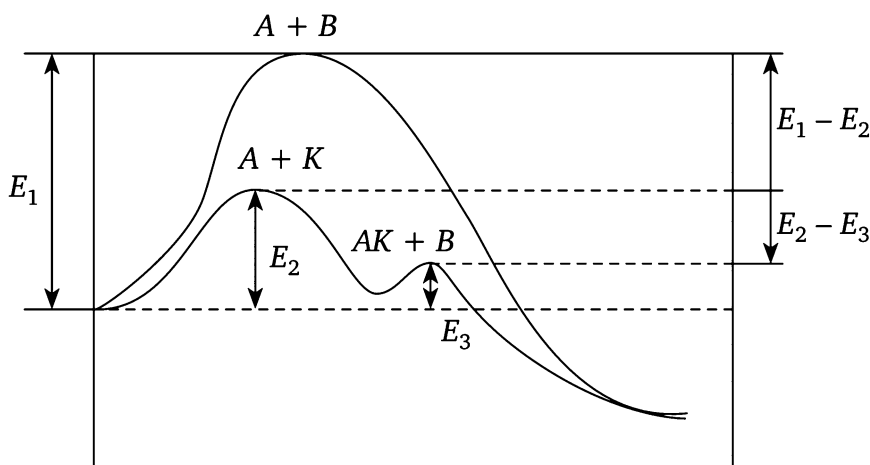


Рис. 7.5. Энергетический профиль некаталитической и каталитической реакций

Рассмотрим реакцию  $A + B \rightarrow AB$  ( $E_1$  — энергия активации реакции в отсутствие катализатора).

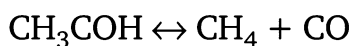
В присутствии катализатора ( $K$ ) процесс протекает по стадиям (катализатор не участвует в стехиометрическом уравнении реакции):

$A + K \rightarrow AK$  (интермедиат, энергия активации —  $E_2$ ),

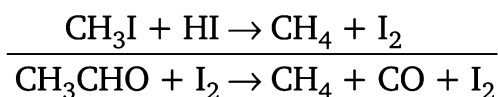
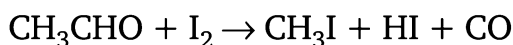
$AK + B \rightarrow AB + K$  (энергия активации —  $E_3$ ),

$$E_1 > E_2 + E_3.$$

Пример:



Энергия активации данной реакции:  $E = 190,4$  кДж/моль. В присутствии иода реакция идет в 1000 раз быстрее ( $E = 136,1$  кДж/моль):



4. Ускорение реакции пропорционально концентрации катализатора.

5. Катализатор имеет физическое и химическое сродство к реагентам.

Для реакций гидрирования и дегидрирования используют Pt, Pd, Ni, которые обладают специфической адсорбцией водорода. Для реакции гидратации и дегидратации используют  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , который склонен к образованию гидратов. Для реакций окисления используют серебро, медь, склонные к образованию нескольких степеней окисления.

### 7.12.2. Типы катализа

Исходя из особенностей каталитических реакций, можно выделить следующие типы катализа.

*Гомогенный катализ* — катализатор и все реагирующие вещества образуют одну общую фазу. Он подразделяется на кислотно-основной, окислительно-восстановительный, катализ комплексами металлов и ферментативный.

*Микрогетерогенный катализ* коллоидными частицами в жидкой фазе занимает промежуточное положение между гомогенным и гетерогенным катализом. Его разделяют на катализ в мицеллах и катализ на многоатомных кластерах.

*Гетерогенный и межфазный катализ* — реагирующие вещества и катализатор находятся в различных фазах, а реакция протекает на поверхности раздела фаз. Под межфазным катализом принято понимать катализ на границе двух несмешивающихся жидкостей; при этом роль катализатора состоит в переносе реагентов между фазами.

Остановимся более подробно на ферментативном катализе. *Ферментативный катализ* — каталитические реакции, протекающие с участием ферментов — биологических катализаторов белковой природы. Ферментативный катализ имеет три характерные особенности.

1. *Высокая активность*, на несколько порядков превышающая активность неорганических катализаторов, что объясняется очень значительным снижением энергии активации процесса ферментами. Так, константа скорости реакции разложения перекиси водорода, катализируемой ионами  $\text{Fe}^{2+}$ , составляет  $56 \text{ с}^{-1}$ ; константа скорости этой же реакции, катализируемой ферментом каталазой, равна  $3,5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ , т. е. реакция в присутствии фермента протекает в миллион раз быстрее (энергии активации процессов составляют соответственно 42 и 7,1 кДж/моль). Константы скорости гидролиза мочевины в присутствии кислоты и уреазы различаются на тринадцать порядков, составляя  $7,4 \cdot 10^{-7}$  и  $5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$  (величина энергии активации составляет соответственно 103 и 28 кДж/моль).

2. *Высокая специфичность*. Например, амилаза катализирует процесс расщепления крахмала, представляющего собой цепь одинаковых глюкозных звеньев, но не катализирует гидролиз сахарозы, молекула которой составлена из глюкозного и фруктозного фрагментов.

Согласно общепринятым представлениям о механизме ферментативного катализа, субстрат  $S$  и фермент  $F$  находятся в равновесии с очень быстро образующимся фермент-субстратным комплексом  $FS$ , который сравнительно медленно распадается на продукт реакции  $P$  с выделением свободного фермента. Таким образом, стадия распада фермент-субстратного комплекса на продукты реакции является лимитирующей:



Исследование зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата при неизменной концентрации фермента показало, что с увеличением концентрации субстрата скорость реакции сначала увеличивается, а затем перестает изменяться (рис. 7.6).

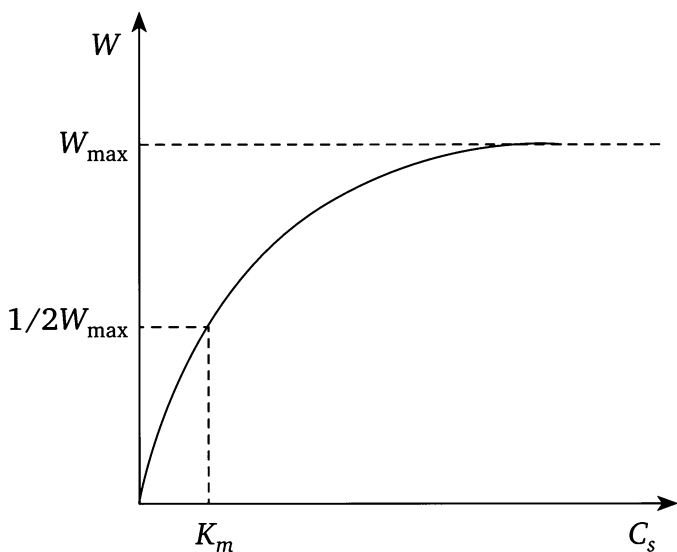


Рис. 7.6. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата

Данная зависимость описывается **уравнением Михаэлиса — Ментен** — основным уравнением ферментативной кинетики:

$$W = W_{\max} (1 + K_m C_s^{-1})^{-1}.$$

Здесь  $K_m$  — константа Михаэлиса, численно равная концентрации субстрата при  $W = 1/2 W_{\max}$ . Константа Михаэлиса служит мерой сродства между субстратом и ферментом: чем меньше  $K_m$ , тем больше их способность к образованию фермент-субстратного комплекса.

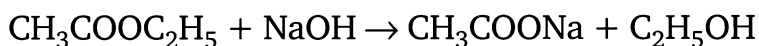
3. Характерной особенностью действия ферментов является также **высокая чувствительность активности ферментов к внешним условиям** — pH среды и температуре. Ферменты активны лишь в достаточно узком интервале pH и температуры, причем для ферментов характерно наличие в этом интервале максимума активности при некотором оптимальном значении pH или температуры; по обе стороны от этого значения активность ферментов быстро снижается.

Успехи современной теории биологического катализа и теоретической химии показали, что ферментативные реакции при всей их слож-

ности протекают в полном соответствии с общими закономерностями обычных химических превращений. Объяснение огромных преимуществ, которыми ферментативный катализ отличается от небиологического гетеро- и гомогенного катализа, заложено фактически в исключительно сложной структуре макромолекул белка.

## Примеры решения задач

### Задача 1. Константа скорости реакции



равна 7 л/(моль·мин). Вычислить долю (%) эфира, которая прореагирует за 5 мин, если:

- а) исходные концентрации щелочи и эфира равны 0,05 моль/л;
- б) исходная концентрация щелочи 0,1 моль/л, а эфира 0,05 моль/л.

*Решение.* Рассматриваемая реакция имеет второй порядок.

а) В случае, когда исходные концентрации реагентов равны, справедливо уравнение  $\frac{1}{C_3} = \frac{1}{C_{03}} + kt$ , тогда

$$C_3 = \frac{1}{1/\tilde{N}_0 + kt} = \frac{1}{1/0,05 + 7 \cdot 5} = 0,018 \text{ моль/л,}$$

$$\alpha_3 = \frac{C_{03} - C_3}{C_{03}} \cdot 100\% = \frac{0,05 - 0,018}{0,05} \cdot 100\% = 64\%.$$

б) В случае, когда исходные концентрации реагентов различны, справедливо уравнение

$$k = \frac{1}{(C_{0\text{щ}} - C_{03}) \cdot t} \ln \frac{(C_{0\text{щ}} - x)C_{03}}{C_{0\text{щ}}(C_{03} - x)},$$

$$\frac{(C_{0\text{щ}} - x)C_{03}}{C_{0\text{щ}}(C_{03} - x)} = e^{k(C_{0\text{щ}} - C_{03})t},$$

$$\frac{(0,1 - x)0,05}{0,1(0,05 - x)} = e^{7 \cdot (0,1 - 0,05) \cdot 5} = 5,75.$$

Решая это уравнение, находим:  $x = 0,045$  моль/л,

$$\alpha_3 = \frac{x}{C_{03}} \cdot 100\% = \frac{0,045}{0,05} \cdot 100\% = 90\%.$$

**Задача 2.** По значениям констант скоростей при двух температурах определить энергию активации, константу скорости при температуре  $T_3$  и температурный коэффициент скорости реакции в уравнении Вант-Гоффа:  $T_1 = 599,0$  К;  $k_1 = 0,00146$  л/(моль·мин);  $T_2 = 672,0$  К;  $k_2 = 0,0568$  л/(моль·мин);  $T_3 = 648,2$  К.

Решение. Энергию активации находим из уравнения

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Получаем

$$E = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = \frac{8,31 \cdot \ln \frac{0,0568}{0,00146}}{\left( \frac{1}{599} - \frac{1}{672} \right)} = 167,8 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = \\ = 167,8 \text{ кДж/моль}.$$

Подставим значения  $E$ ,  $k_1$  и  $T_1$  в уравнение Аррениуса и выразим предэкспоненциальный множитель:

$$A = k_1 e^{\frac{E}{RT_1}} = 0,00146 \cdot e^{\frac{167,8 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 599}} = 6,3 \cdot 10^{11}.$$

Рассчитываем значение  $k_3$  по уравнению Аррениуса:

$$k_3 = A e^{\frac{E}{RT_3}} = 6,3 \cdot 10^{11} \cdot e^{\frac{167,8 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 648,2}} = 0,0191 \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}.$$

Температурный коэффициент Вант-Гоффа рассчитываем из уравнения

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

Прологарифмировав, получаем:

$$\lg \gamma = \frac{10}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{10}{672 - 599} \lg \frac{0,0568}{0,00146} = 0,218,$$

откуда  $\gamma = 1,65$ .

### Задачи для самостоятельного решения

1. Скорость образования NO в реакции  $2\text{NOBr}_{(г)} \rightarrow 2\text{NO}_{(г)} + \text{Br}_{2(г)}$  равна  $1,6 \cdot 10^{-4}$  моль/(л·с). Чему равна скорость реакции и скорость расходования NOBr?

2. В реакции 2-го порядка  $A + B \rightarrow D$  начальные концентрации веществ A и B равны, соответственно, 2,0 моль/л и 3,0 моль/л. Скорость реакции равна  $1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/(л·с) при  $[A] = 1,5$  моль/л. Рассчитайте константу скорости и скорость реакции при  $[B] = 1,5$  моль/л.

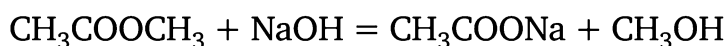
3. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры от 27 до 77 °C, если энергия активации реакции 30 000 кал/моль?

4. Время полупревращения вещества в реакции первого порядка при 323 К составляет 100 мин, а при 353 К — 15 мин. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции  $\gamma$  (коэффициент Вант-Гоффа).

5. Во сколько раз увеличится скорость газофазной элементарной реакции  $A = 2D$  при увеличении давления в 3 раза?

6. В некоторой реакции целого порядка ( $nA \rightarrow B$ ) концентрация исходного вещества 0,5 моль/л была достигнута за 4 мин при начальной концентрации 1 моль/л и за 5 мин при начальной концентрации 2 моль/л. Установите порядок реакции.

7. Реакция омыления метилацетата при 298 К описывается уравнением



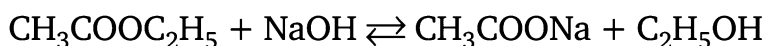
Для этой реакции получены следующие кинетические данные:

Время, мин	3	5	7	10	15	25
$c_{\text{NaOH}}$ , ммоль/л	7,40	6,34	5,50	4,64	3,63	2,54

Исходные концентрации щелочи и эфира одинаковы и равны 0,01 моль/л. Определите порядок реакции и константу скорости.

8. В некоторой реакции при изменении начальной концентрации от 0,502 до 1,007 моль/л период полураспада уменьшился с 51 до 26 с. Определите порядок реакции и константу скорости.

9. Константа скорости реакции



равна  $5,4 \text{ мин}^{-1} \cdot (\text{моль/л})^{-1}$ . Сколько процентов эфира прореагирует за 10 мин, если начальные концентрации эфира и щелочи равны 0,02 моль/л?

## Рекомендуемая литература

1. Байрамов, В. М. Основы электрохимии / В. М. Байрамов. — М. : Академия, 2005.
2. Белопухов, С. Л. Физическая и коллоидная химия: основные термины и определения : учеб. пособие / С. Л. Белопухов, С. Э. Старых. — М. : Проспект, 2017.
3. Борщевский, А. Я. Физическая химия : учебник для студентов вузов. В 2 т. / А. Я. Борщевский. — М. : ИНФРА-М, 2017.
4. Гамбург, Ю. Д. Химическая термодинамика : учеб. пособие / Ю. Д. Гамбург. — М. : Бином. Лаборатория знаний, 2016.
5. Денисов, Е. Т. Химическая кинетика : учебник / Е. Т. Денисов, О. М. Саркисов, Г. И. Лихтенштейн. — М. : Химия, 2000.
6. Еремин, В. В. Сборник задач по общей и физической химии : учеб. пособие / В. В. Еремин. — М. : Интеллект, 2019.
7. Китаев, Л. Е. Учебное пособие по физической химии для студентов биологического факультета МГУ (направление «Общая биология») / Л. Е. Китаев, Т. М. Рощина, Е. Б. Рудный, Л. А. Тифлова. — М. : ООПИ химфака МГУ, 2000.
8. Конюхов, В. Ю. Физико-химические основы полиграфического производства : учебник для прикладного бакалавриата / В. Ю. Конюхов, С. Х. Папикян. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
9. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. — Л. : Химия, 1989.
10. Кудряшева, Н. С. Физическая и коллоидная химия : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
11. Романовский, Б. В. Основы катализа : учебное пособие / Б. В. Романовский. — М. : Бином. Лаборатория знаний, 2015.
12. Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Часть 1. Физическая химия : учебник для академического бакалавриата / В. Ю. Конюхов [и др.] ; под ред. В. Ю. Конюхова, К. И. Попова. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
13. Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Часть 2. Коллоидная химия : учебник для академического бакалавриата / В. Ю. Конюхов [и др.] ; под ред. В. Ю. Конюхова, К. И. Попова. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
14. Эткинс, М. Физическая химия / М. Эткинс. — М. : Мир, 2007.

### **Адреса электронных библиотек и веб-сайтов**

1. Каталог научной библиотеки МГУ: URL: <http://nbmgu.ru>.
2. Каталог библиотеки естественных наук РАН: URL: <http://www.benran.ru>.
3. Каталог журналов библиотеки химического факультета МГУ: URL: <http://www.chem.msu.su/rus/library>.
4. Электронная библиотека РФФИ: URL: <http://elibrary.ru>.
5. Электронная библиотека по химии (ChemNet.Ru): URL: <http://chemnet.ru>.
6. ИНИОН: URL: <http://www.inion.ru>.
7. ВИНТИ: URL: <http://fuji.viniti.msk.su>.
8. ВНИТЦентр. База данных «Термические константы веществ»: URL: <http://www.vntic.org.ru>.
9. Банк данных РАДЭН: URL: <http://www.chem.msu.su/rus/chinfo/raden/welcome.html>.
10. ChemWeb: URL: <http://www.chemweb.com>.



## **Новые издания по дисциплине «Физическая химии» и смежным дисциплинам**

1. *Александрова, Э. А.* Химия неметаллов : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Э. А. Александрова, И. И. Сидорова. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019

2. *Бутлеров, А. М.* Введение к полному изучению органической химии / А. М. Бутлеров. — М. : Издательство Юрайт, 2019

3. *Гавронская, Ю. Ю.* Коллоидная химия : учебник и практикум для академического бакалавриата / Ю. Ю. Гавронская, В. Н. Пак. — М. : Издательство Юрайт, 2019

4. *Дерябин, В. А.* Физическая химия дисперсных систем : учеб. пособие для вузов / В. А. Дерябин, Е. П. Фарафонтова ; под науч. ред. Е. А. Кулешова. — М. : Издательство Юрайт, 2019

5. *Каминский, В. А.* Органическая химия в 2 ч. Часть 1 : учебник для академического бакалавриата / В. А. Каминский. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019

6. *Каминский, В. А.* Органическая химия в 2 ч. Часть 2 : учебник для академического бакалавриата / В. А. Каминский. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019

7. *Конюхов, В. Ю.* Физико-химические основы полиграфического производства : учебник для прикладного бакалавриата / В. Ю. Конюхов, С. Х. Папикян. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019

8. *Кудряшева, Н. С.* Физическая и коллоидная химия : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019

9. *Мартынова, Т. В.* Химия : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Т. В. Мартынова, И. В. Артамонова, Е. Б. Годунов ; под общ. ред. Т. В. Мартыновой. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019

10. *Никитина, Н. Г.* Общая и неорганическая химия в 2 ч. Часть 1. Теоретические основы : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019

11. *Никитина, Н. Г.* Общая и неорганическая химия в 2 ч. Часть 2. Химия элементов : учебник и практикум для прикладного бакалаври-

ата / Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019

12. Общая и неорганическая химия для медиков и фармацевтов : учебник и практикум для вузов / В. В. Негребецкий [и др.] ; под общ. ред. В. В. Негребецкого, И. Ю. Белавина, В. П. Сергеевой. — М. : Издательство Юрайт, 2019

13. Общая и неорганическая химия. Задачник : учеб. пособие для академического бакалавриата / С. С. Бабкина [и др.] ; под ред. С. С. Бабкиной, Л. Д. Томиной. — М. : Издательство Юрайт, 2019

14. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : учебное пособие для вузов / И. Б. Аликина [и др.]. — М. : Издательство Юрайт, 2019

15. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия в 3 т. Т. 1. Общая химия : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2019

16. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия в 3 т. Т. 2. Химия s-, d- и f-элементов : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2019

17. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия в 3 т. Т. 3. Химия p-элементов : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2019

18. Семериков, И. С. Физическая химия. Строительные материалы : учеб. пособие для вузов / И. С. Семериков, Е. С. Герасимова. — 2-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2019

19. Суворов, А. В. Общая и неорганическая химия в 2 т. Т. 1 : учебник для академического бакалавриата / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 6-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019

20. Суворов, А. В. Общая и неорганическая химия в 2 т. Т. 2 : учебник для академического бакалавриата / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 6-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019

21. Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Часть 1. Физическая химия : учебник для академического бакалавриата / В. Ю. Конюхов [и др.] ; под ред. В. Ю. Конюхова, К. И. Попова. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019

22. Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Часть 2. Коллоидная химия : учебник для академического бакалавриата / В. Ю. Конюхов [и др.] ; под ред. В. Ю. Конюхова, К. И. Попова. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019

23. Физическая химия. Курсовые работы : учеб. пособие для академического бакалавриата / Е. И. Степановских [и др.] ; отв. ред. Е. И. Степановских; под науч. ред. В. Ф. Маркова. — М. : Издательство Юрайт, 2019

24. Физическая химия: расчетные работы. В 2 ч. Часть 1 : учеб. пособие для академического бакалавриата / Е. И. Степановских [и др.] ; под ред. Е. И. Степановских; под науч. ред. В. Ф. Маркова. — 2-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2019

25. Физическая химия: расчетные работы. В 2 ч. Часть 2 : учеб. пособие для академического бакалавриата / Е. И. Степановских [и др.] ; под ред. Е. И. Степановских; под науч. ред. В. Ф. Маркова. — 2-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2019

26. Шукин, Е. Д. Коллоидная химия : учебник для академического бакалавриата / Е. Д. Шукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. — 7-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019

**Наши книги можно приобрести:**

**Учебным заведениям и библиотекам:**  
в отделе по работе с вузами  
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: [vuz@urait.ru](mailto:vuz@urait.ru)

**Частным лицам:**  
список магазинов смотрите на сайте [urait.ru](http://urait.ru)  
в разделе «Частным лицам»

**Магазинам и корпоративным клиентам:**  
в отделе продаж  
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: [sales@urait.ru](mailto:sales@urait.ru)

**Отзывы об издании присылайте в редакцию**  
e-mail: [gred@urait.ru](mailto:gred@urait.ru)

**Новые издания и дополнительные материалы доступны  
в электронной библиотеке [biblio-online.ru](http://biblio-online.ru),  
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

*Учебное издание*

**Казин Вячеслав Николаевич,  
Плисс Евгений Моисеевич,  
Русаков Александр Ильич**

## **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Учебное пособие для академического бакалавриата

Формат 70×100<sup>1/16</sup>.  
Гарнитура «Charter». Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 14,12.

**ООО «Издательство Юрайт»**  
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.  
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: [izdat@urait.ru](mailto:izdat@urait.ru), [www.urait.ru](http://www.urait.ru)