

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
КРАСНОЯРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Н.С.КУДРЯШЕВА

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Красноярск 2007

УДК 541.128: [662.74+634.0.86]
ББК 35.514 Я 73
К 891

Рецензенты: В.Е. Тарабанько – зав.лабораторией Института химии и химической технологии СО РАН
проф., д-р хим. наук;
В.А. Гавричков, - зав. кафедрой Сибирского государственного технологического университета,
с.н.с., к.физ.-мат. наук.

Кудряшева Н.С.
Курс лекций по физической химии: Учебное пособие / Краснояр. гос. ун-т. Красноярск, 2007.
189 с.

Учебное пособие предназначено для студентов биологических специальностей, и биохимических физиков Красноярского государственного университета

© Н.С.Кудряшева. 2007

ISBN 5-7638-0166-0

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

ПРЕДМЕТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Основные понятия и определения

Идеальные газы. Уравнения состояния газов

Внутренняя энергия, теплота, работа

Первый закон термодинамики

Закон Гесса. Следствия из закона Гесса

Уравнение Кирхгофа. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры

Второй закон термодинамики

Абсолютное значение энтропии. Постулат Планка

Фундаментальное уравнение Гиббса. Термодинамические потенциалы

Изменение энергии Гиббса при химических реакциях

Химический потенциал

ПОНЯТИЕ О ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЯХ

Правило фаз Гиббса

Однокомпонентные системы

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона

Энтропия испарения

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Закон действия масс. Константы равновесия

Изотерма химической реакции (Уравнение Вант-Гоффа)

Зависимость константы равновесия от температуры. Изобара и изохора химической реакции

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

Образование растворов. Растворимость

Растворы неэлектролитов

Растворы электролитов

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Электрические потенциалы на фазовых границах

Гальванический элемент. ЭДС гальванического элемента

Электродный потенциал. Уравнение Нернста

Классификация электродов

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Скорость химической реакции

Основной постулат химической кинетики

Уравнения односторонних реакций 0-го, 1-го и 2-ого порядка

Молекулярность элементарных реакций

Методы определения порядка реакции

Сложные реакции и их классификация

Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнения Вант-Гоффа и Аррениуса

Фотохимические реакции

Катализ

Ферментативные реакции. Уравнение Михаэлиса

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Основные понятия

Получение дисперсных систем

Молекулярно кинетические свойства дисперсных систем

Оптические свойства коллоидных систем

Молекулярные взаимодействия и особые свойства поверхности раздела фаз. Поверхностное натяжение

Адсорбция. Уравнение Гиббса

Адсорбция на границе твердое тело – газ

Адсорбция из растворов. Поверхностно-активные вещества

Мицеллообразование

Двойной электрический слой и электрокинетические явления

ЛИТЕРАТУРА

ПРЕДМЕТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ

Все известные химические реакции независимо от природы реагирующих веществ сопровождаются различными физическими явлениями - выделением или поглощением теплоты, света, изменением объема, возникновением электрического тока. В свою очередь, на химические реакции влияют и физические факторы - температура, давление, свет, радиация и т.д. Так, например, химические реакции в гальванических элементах являются причиной появления электрического тока, горение сопровождается выделением теплоты и света. Пример действия электрического тока - различные химические реакции при электролизе. Свет вызывает многие химические реакции, в том числе и сложные превращения, в результате которых из воды и диоксида углерода синтезируются углеводы (фотосинтез). Все это указывает на тесную взаимосвязь физических и химических явлений. Установление этой связи - основная задача физической химии.

Современная физическая химия разделяется на практически самостоятельные области - химическую термодинамику, химическую кинетику, электрохимию, фотохимию, учение о газах, растворах, химических и фазовых равновесиях, катализ. В качестве самостоятельных разделов физическая химия включает также квантовую, радиационную химию, фотохимию, кристаллохимию, учение о строении вещества, физико-химический анализ и др., а также является теоретической основой для исследований в областях неорганической химии, органической химии и аналитической химии, в разработке химической технологии.

Раздел физической химии - коллоидная химия - превратился в самостоятельную науку. Коллоидная химия изучает физико-химические свойства систем, в которых одно вещество в виде отдельных мелких частиц (от 10^{-4} до 10^{-7} см) распределено в другом веществе. Частицы в таких системах имеют большую суммарную поверхность, что и определяет особые свойства коллоидных систем. Именно особые свойства поверхности раздела фаз и являются предметом изучения коллоидной химии. Коллоидную химию иногда называют «химией поверхностных явлений». В одном из ее разделов рассматривается физико-

химия высокомолекулярных соединений. Природные полимеры - белки, целлюлоза, крахмал, и синтетические - полиэтилен, поливинилхлорид и др. имеют молекулы, которые по размерам приближаются к коллоидным частицам.

Возникновение физической химии относится к середине 18 века и связано с именем Ломоносова. Он впервые дал определение физической химии, как науки: «Физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в сложных телах при химических операциях». В 1752-54 гг. Ломоносов читал лекции, содержание которых приведено в его работе «Введение в истинную физическую химию». Во всех своих работах по химии Ломоносов применял количественные методы исследования и указывал на необходимость знания физики и математики при изучении химии: «Химик без знания физики подобен человеку, который всего искать должен ошупом. И сии две науки так соединены между собой, что одна без другой в совершенстве быть не могут».

Впервые после Ломоносова преподавание курса физической химии ввел Бекетов, профессор Харьковского университета в 1860 г. Первый учебник по физической химии был издан также в России в 1876 г. профессором МГУ Н.Н.Любавиным.

В западной Европе в 1887 году (более чем через столетие после Ломоносова) немецкий ученый В.Оствальд начал читать курс физической химии в Лейпцигском университете. В этом же году начал издаваться журнал по физической химии, и эта наука получила официальное всемирное признание.

Годом возникновения коллоидной химии как науки считают 1861 г., когда английским ученым Гремом сформулированы основные представления о коллоидных системах и введен термин «коллоид». В России основоположником коллоидной химии был ботаник и химик Киевского университета И.Г.Борщов (1833-1878). В 1905 г. Д.И.Менделеев писал, что вопросы коллоидной химии «должно считать передовыми и могущими иметь большое значение во всей физике и химии». Большие заслуги в развитии физической и коллоидной химии принадлежат русским ученым Д.И.Менделееву, Д.П.Коновалову, Н.С.Курнакову, Н.А.Курнакову, Н.Н.Семенову, П.А.Ребиндеру, Н.А.Шилову, Н.П. Пескову, А.Н.Фрумкину, В.А.Каргину.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Основные понятия и определения

Из курсов физики известно, что *термодинамика* - наука, которая изучает общие закономерности взаимного превращения энергии из одной формы в другую. *Химическая термодинамика* применяет эти законы к рассмотрению химических и физико-химических процессов (химические реакции, фазовые переходы, растворение, кристаллизация, адсорбция и т.д.). В частности, химическая термодинамика

- количественно определяет тепловые эффекты различных процессов (химических реакций, растворения, плавления и т.п.);
- выясняет принципиальную возможность самопроизвольного течения химических реакций,
- определяет условия, при которых химические реакции могут находиться в состоянии равновесия.

При изложении основных положений термодинамики пользуются определенными понятиями.

Всякий материальный объект, состоящий из большого числа частиц (молекул, атомов, ионов), условно отделяемый от окружающей среды, является *термодинамической системой*. Это может быть кристалл минерала, раствор любого вещества в какой-либо емкости, газ в баллоне, отдельная клетка организма или организм в целом. При взаимодействии системы с окружающей средой она может получать или отдавать энергию в виде тепла или работы. Так, горячий кусок металла, охлаждаясь, отдает энергию окружающему воздуху. Газ, заключенный в цилиндр, закрытый поршнем, при расширении совершает работу. Кроме того, система может обмениваться со средой веществом в результате, например, диффузии вещества из системы в окружающую среду и наоборот. В соответствии с различными видами взаимодействия с окружающей средой все системы можно классифицировать следующим образом.

Классификация термодинамических систем:

- 1). Если система не обменивается со средой ни энергией, ни веществом, то эта система называется *изолированной*. В качестве примера можно привести

жидкость в термосе. Эту систему можно считать изолированной на небольших промежутках времени, когда незначительным, но все же имеющим место теплообменом можно пренебречь.

2). Система называется *закрытой (замкнутой)*, если между ней и окружающей средой возможен обмен энергией в виде теплоты и/или работы, но не возможен обмен веществом. Пример - закрытый сосуд с веществом. Искусственные замкнутые экосистемы – еще один интересный пример. В этих рукотворных системах имитируются условия существования организмов в космических кораблях, используется только внешняя энергия, а все необходимые для организмов (включая человека) вещества производятся внутри системы, при этом осуществляется и утилизация отходов в результате замкнутых циклов. Работы с замкнутыми экосистемами в настоящее время активно ведутся в Кэнеди Спейс Центре (США). В 70-х годах прошлого столетия ведущими специалистами в этом направлении считались ученые Института биофизики СО РАН (г. Красноярск).

3). *Открытой* является система, которая обменивается с окружающей средой и веществом и энергией. Примеры - живые организмы по отношению к окружающей среде, клетка по отношению ко всему организму в целом.

Состояние термодинамической системы определяется физическими характеристиками - массой, объемом, давлением, температурой, составом, теплоемкостью и др., которые называются *термодинамическими параметрами*. Различают 2 вида параметров - интенсивные и экстенсивные. *Экстенсивные* параметры пропорциональны количеству вещества системы (объем, масса). *Интенсивные* параметры не зависят непосредственно от количества вещества (температура, давление, химический потенциал, вязкость, концентрация и т.п.).

Для такой простейшей системы, как газ, параметрами состояния будут объем, температура, давление. Если параметры состояния во времени не меняются, то такое состояние считается *равновесным*. В равновесной термодинамической системе параметры состояния связаны между собой определенными математическими уравнениями – *уравнениями состояния*.

При изменении параметров системы изменяется также ее состояние, т.е. в системе осуществляется *термодинамический процесс*. Процесс, протекающий при постоянной температуре, называется изотермическим, при постоянном давлении – изобарным, при постоянном объеме – изохорным.

Идеальные газы. Уравнения состояния газов

Уравнением состояния идеального газа является уравнение Клапейрона-Менделеева; простейшим уравнением состояния реального газа - уравнение Ван-дер-Ваальса.

Здесь следует напомнить отличия реального газа от идеального. В идеальном газе отсутствует взаимодействие между молекулами, а сами молекулы принимаются за материальные точки с нулевым объемом. Реальные газы подчиняются законам идеальных газов при низких давлениях и высоких температурах. Именно при этих условиях взаимодействием между молекулами и их объемом можно пренебречь.

Уравнение Клапейрона-Менделеева имеет следующий вид:

$$pV = nRT,$$

Здесь p – давление, V - объем, n - количество молей идеального газа, T – абсолютная температура. R - коэффициент пропорциональности, который называется универсальной газовой постоянной. В системе СИ $R=8,31 \cdot 10^3$ Дж/кмоль·К. В химии обычно используется величина R , равная 8,31 Дж/моль К.

Уравнение Клапейрона-Менделеева является *универсальным*, т.к. оно применимо ко всем газам, которые ведут себя как идеальные, независимо от их природы – N_2 , O_2 , He и т.д.

Для описания поведения реальных газов используется уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT,$$

где $\underline{V}$ - объем одного моля газа.

Это уравнение учитывает отклонение свойств реальных газов от идеальных в результате взаимного притяжения молекул газа и наличия у них собственного объема. Эти отклонения описываются поправками к давлению газа $\frac{a}{V^2}$

и его объему – b . Легко видеть, что при больших $\underline{V}$ это уравнение переходит в уравнение состояния идеальных газов.

Введение дополнительных слагаемых объясняется следующим образом. Силы взаимного притяжения молекул реального газа уменьшают давление на стенки сосуда по сравнению с давлением, которое оказывал бы идеальный газ. Эти силы обратно пропорциональны r^6 (r - расстояние между взаимодействующими молекулами) или V^{-2} . Параметр b отражает уменьшение объема, в котором могут свободно перемещаться молекулы. Кроме собственного объема молекул он учитывает уменьшение доступного для перемещения объема, вследствие сил отталкивания, которые действуют при тесном сближении молекул. Величина b приблизительно в 4 раза превышает собственный объем молекулы.

Параметры a и b для разных газов различны, поэтому уравнение Ван-дер-Ваальса не является универсальным.

Внутренняя энергия, теплота, работа

Внутренняя энергия U характеризует общий запас энергии движения и взаимодействия всех частиц, составляющих систему. Она включает энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебательных движений атомов и атомных групп, энергию вращения электронов в атомах, энергию, заключающуюся в ядрах атомов, и другие виды энергии. Во внутреннюю энергию не входят кинетическая энергия системы в целом и ее потенциальная энергия в поле внешних сил.

Абсолютное значение U определить невозможно. Однако для целей термодинамики этого и не требуется. Термодинамика использует изменение внутренней энергии DU ($DU = U_2 - U_1$). Индекс 1 соответствует начальному, а индекс 2 – конечному состоянию процесса. Величина DU положительна, если в процессе внутренняя энергия возрастает. Изменение внутренней энергии DU зависит только от параметров состояния (p , T , V и др.), поэтому внутренняя энергия является функцией состояния системы.

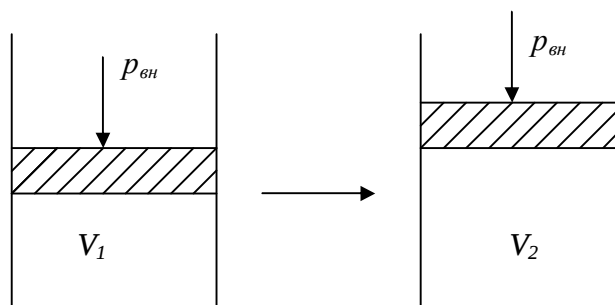
Функция состояния – такая термодинамическая функция, изменение которой не зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное, а зависит только от параметров этих состояний.

Работа A и теплота Q - две возможные формы передачи энергии. Они зависят от пути перехода системы из начального состояния в конечное, и, следовательно, не являются функциями состояния.

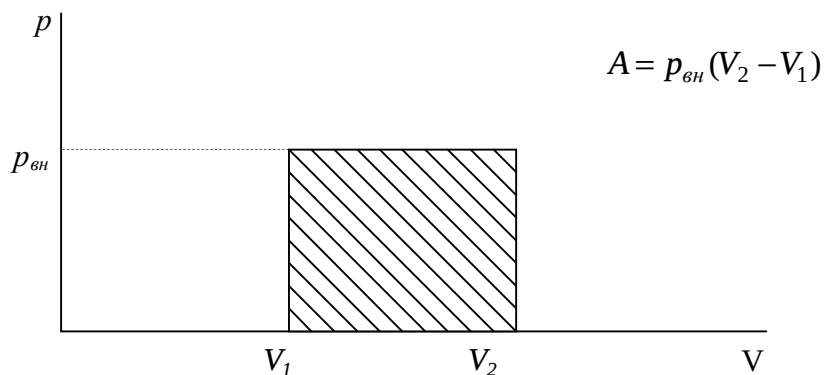
Передача теплоты или совершение работы осуществляются только при взаимодействии системы с внешней средой или с другими системами.

Работа - макроскопическая форма передачи энергии в результате преодоления внешних сил. На рисунке 1а показано, как при снятии ограничителя газ расширяется, от объема V_1 до объема V_2 . При этом совершается работа против внешнего давления $p_{вн}$:

$$A = p_{вн} (V_2 - V_1).$$



(a)



(б)

Рис.1. Расширение идеального газа под поршнем (a) и работа расширения идеального газа (б).

Из рисунка 1б видно, что работа при этом равна площади прямоугольника в координатах p - V . Чем меньше внешнее давление $p_{\text{вн}}$, тем меньше производимая газом работа.

Теплота - микроскопическая форма передачи энергии путем столкновений молекул соприкасающихся тел, т.е. путем теплообмена. Направление передачи тепла определяется температурой тел.

В термодинамике принято считать положительной теплоту, полученную системой, а работу, произведенную системой – отрицательной.

Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики является постулатом. Это означает, что этот закон не может быть доказан логическим путем, а вытекает из суммы человеческого опыта. Справедливость этого закона подтверждается тем, что ни одно из его следствий не находится в противоречии с опытом.

Всем известный закон сохранения энергии в применении к термодинамическим процессам является одним из следствий 1-ого закона термодинамики.

Прообраз закона сохранения энергии был сформулирован М.В.Ломоносовым как «Закон сохранения веса вещества при химическом взаимодействии». Этот закон он высказал впервые в письме к известному математику Л. Эйлеру в 1748 г., а позже в 1758 изложил его в диссертации об отношении количества вещества и веса и в "Рассуждении о твердости и жидкости тел" (1760): "Все перемены в натуре случающиеся такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимется, столько присовокупится к другому. Так, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте; сколько часов положит кто на бдение, столько же сну отнимет. Сей всеобщей естественной закон простирается и в самые правила движения: ибо тело, движущее своею силою другое, столько же оныя у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает".

Современная трактовка закона сохранения энергии звучит так: *Если в каком-либо процессе энергия одного вида исчезает, то взамен ее появляется энергия в другой форме в количестве, строго эквивалентном первому.*

Любые переходы энергии соответствуют закону эквивалентности: *Разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных соотношениях.*

Отсюда вытекают, еще ряд следствий, например:

- *В любой изолированной системе общий запас энергии сохраняется постоянным.*

- *Невозможно создать вечный двигатель 1-ого рода, т.е. такую машину, которая давала бы возможность получать работу, не затрачивая соответствующего количества энергии.*

- и др.

Основная формулировка 1-ого закона термодинамики звучит так: *Изменение внутренней энергии системы может происходить только в результате подвода (отвода) энергии из окружающей среды в форме теплоты или работы.* Математическое выражение первого закона термодинамики выглядит следующим образом:

$$DU = DQ - DA \quad (1)$$

Если работа совершается над системой внешними силами (DA'), то в этом случае она имеет противоположный знак:

$$DU = DQ + DA'$$

Для бесконечно малых изменений в системе используются бесконечно малые теплота, работа и изменение внутренней энергии:

$$dU = dQ - dA \quad (2)$$

Из этих 3-х величин только U является функцией состояния. Поэтому бесконечно малое изменение внутренней энергии записывается в виде дифференциала. Теплота и работа таким свойством не обладают. Поэтому для обозначения бесконечно малых изменений теплоты и работы используются их приращения (обозначаемые малыми буквами «дельта»).

Для иллюстрации 1-ого закона термодинамики рассмотрим поведение простейшей термодинамической системы – идеального газа. Рассмотрим газ, находящийся в цилиндре с поршнем.

При подводе к газу теплоты DQ газ нагревается (увеличивается его внутренняя энергия) и расширяется (совершается работа). Таким образом, теплота DQ расходуется на увеличение внутренней энергии и совершение работы.

В приведенном примере система совершает механическую работу, но в общем случае работа может быть электрическая, химическая и т.д.

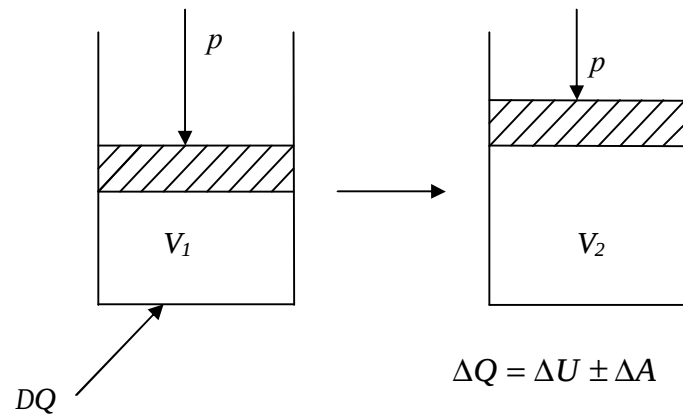


Рис.2. Иллюстрация 1-ого закона термодинамики на примере идеального газа.

Для процесса, в котором совершается только работа расширения газа при постоянном внешнем давлении

$$DA = p(V_2 - V_1)$$

уравнение 1-ого начала термодинамики (1) примет вид

$$DQ_p = DU + p(V_2 - V_1)$$

или

$$DQ_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1$$

Здесь DQ_p – количество теплоты, поданной системе при постоянном давлении.

Отсюда

$$DQ_p = (U_2 - pV_2) - (U_1 - pV_1)$$

. Введем функцию H , которая называется *энтальпией* и определяется следующим выражением:

$$H = U + pV \quad (3)$$

Это значит, что теплота процесса при постоянном давлении равна разности энтальпий начального и конечного состояния:

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

Так как p и V - параметры состояния, а U - функция параметров состояния, то H - также функция состояния, т.е. ее изменение не зависит от пути процесса, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы.

Из последнего уравнения видно, что теплота, поглощаемая системой при постоянном давлении, равна приращению энтальпии.

Продифференцируем выражение (3):

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp$$

При постоянном давлении последнее слагаемое в данном выражении равно нулю. Следовательно, связь между изменением энтальпии и внутренней энергии для бесконечно малых изменений в системе записывается следующим образом:

$$dH = dU + p \cdot dV \quad (4)$$

Для макроскопических процессов это выражение записывается в следующем виде:

$$DH = DU + p \cdot DV \quad (5)$$

Из выражений (4) и (5) следует, что $dH = dU$ (или $DH = DU$) в процессах, происходящих без изменения объема ($DV=0$) Это могут быть процессы в конденсированных средах (твердая, жидкая), в которых обычно изменением объема пренебрегают. Это может быть и реакция в газовой фазе, однако, происходящая без изменения количества молей газовых компонентов ($Dn=0$). Здесь Dn связано с изменением объема идеального газа DV через уравнение состояния:

$$\Delta n = \frac{p\Delta V}{RT}$$

Первый закон термодинамики в изобарных, изохорных, изотермических и адиабатических условиях для идеальных газовых систем.

Уравнение первого закона термодинамики, как уже сказано выше, для *изобарных* ($p = \text{const}$) условий в идеальной газовой системе имеет вид:

$$DQ_p = DH = DU + p \cdot DV$$

В *изотермических* условиях ($DT = 0$) вся теплота, поданная системе, идет на совершение работы расширения:

$$DQ_T = p \cdot DV$$

Для идеального газа предполагается, что изменение внутренней энергии связано только с изменением температуры: $DU = n \cdot c_v \cdot DT = 0$ (здесь n - количество молей идеального газа, c_v – изохорная теплоемкость, DT – изменение температуры)

Если процесс протекает в *изохорных* условиях ($DV = 0$), то работа расширения идеального газа отсутствует ($p \cdot DV = 0$). При этом теплота, поглощаемая системой, равна приросту внутренней энергии, т.е. вся теплота идет на нагревание системы.

$$DQ_v = DU$$

Из уравнения 1-ого закона термодинамики (1) видно, что для *адиабатических* процессов ($DQ = 0$)

$$DU = - DA$$

Т.е. система может совершать работу без подачи энергии извне только за счет понижения внутренней энергии (понижения температуры).

Закон Гесса. Следствия из закона Гесса

Термохимия - раздел физической химии, в котором изучаются тепловые эффекты химических реакций. *Тепловой эффект* химической реакции – это теплота, которая выделяется или поглощается в этой реакции. Тепловые эффекты принято относить к одному молю исходных веществ или продуктов. Единицы изменения теплового эффекта – Дж/моль или кал/моль. Если тепловые эффекты рассчитываются для изобарных условий ($p = \text{const}$), то они соответствуют изменению энтальпии в результате химической реакции (DH). Если расчет ведется для изохорных условий ($V = \text{const}$), то тепловой эффект – изменение внутренней энергии в результате реакции (DU). Для экзотермических реакций тепловой эффект отрицателен ($DH < 0$ или $DU < 0$), а эндотермических – положителен ($DH > 0$ или $DU > 0$).

Закон Гесса – главный закон термохимии, позволяющий рассчитывать тепловые эффекты химических реакций. Обычно этот закон и следствия, из него вытекающие, применяется для расчета тепловых эффектов при стандартной температуре, за которую принята температура 298K (25⁰C).

Наличие тепловых эффектов связано с тем, что внутренняя энергия продуктов реакции отличается от внутренней энергии прореагировавших веществ при одних и тех же внешних условиях.

Формулировка закона Гесса: *Тепловой эффект химической реакции определяется только природой и состоянием исходных веществ и продуктов и не зависит от промежуточных химических реакций, т.е от способа перехода от исходного состояния к конечному.*

Рис. 3 иллюстрирует закон Гесса. На этом рисунке химические реакции обозначены стрелками. Приведены тепловые эффекты этих реакций. Предполагается, что от исходных веществ к продуктам можно перейти либо в результате одной реакции с тепловым эффектом DH , либо двух последовательных реакций с тепловыми эффектами DH_1 и DH_2 , либо трех последовательных реакций с тепловыми эффектами DH_3 , DH_4 и DH_5 .

В соответствии с законом Гесса:

$$DH = DH_1 + DH_2 = DH_3 + DH_4 + DH_5$$

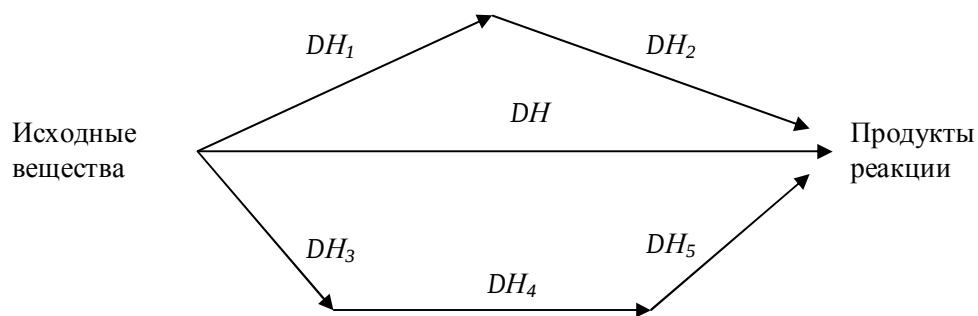


Рис.3. Иллюстрация закона Гесса.

Закон Гесса справедлив в следующих условиях:

1. объем или давление постоянны,
2. не совершается никакой работы, кроме работы расширения (в случае идеального газа),
3. температура исходных веществ и продуктов одинакова.

Закон Гесса можно рассматривать как следствие первого закона термодинамики при указанных выше условиях.

Посмотрим, как закон Гесса следует из 1-ого закона термодинамики:

$$DQ = DU + pDV$$

Если изначально обозначить через DQ количество теплоты, выделяющейся или поглощаемой в реакции, т.е. тепловой эффект реакции, то при $p = const$

$$DQ_p = DU + p \cdot DV = DH,$$

а при $V = const$

$$DQ_v = DU$$

Т.е. тепловой эффект реакции при постоянном объеме равен DU , а при постоянном давлении - DH .

Из свойств функций U и H как функций состояния следует, что тепловые эффекты химических реакций при постоянных давлении и температуре не зави-

сят от пути перехода системы из исходного состояния в конечное, т.е. от вида и количества промежуточных химических реакций.

Для примера рассмотрим получение водного раствора NH_4Cl из NH_3 (г), HCl (г) и воды (ж). Процесс можно провести двумя путям.

Первый путь:

NH_3 (г) + HCl (г) = NH_4Cl (г) выделяется 175,8 кДж/моль

NH_4Cl (г) + аq = NH_4Cl (aq) поглощается 16,5 кДж/моль

Результат: выделяется 159,3 кДж/моль

Второй путь:

NH_3 (г) + аq = NH_3 (aq) выделяется 35, 2кДж/моль

HCl (г) + аq = HCl (aq) выделяется 72,6 кДж/моль

HCl (aq) + NH_3 (aq) = NH_4Cl (aq) выделяется 51,6 кДж/моль

Результат: выделяется.159,4 кДж/моль

Таким образом, из приведенного примера видно, что суммарный тепловой эффект процесса не зависит от промежуточных химических реакций.

Закон Гесса дает возможность вычислить тепловые эффекты процессов, что особенно важно для тех случаев, когда тепловой эффект сложно определить экспериментально. Это относится не только к химическим реакциям, но и к процессам растворения, кристаллизации, испарения, адсорбции и др.

Стандартные тепловые эффекты

Для удобства сопоставления тепловых эффектов, а также других термодинамических функций вводится представление о стандартном состоянии вещества. Для твердых и жидких веществ в качестве стандартных состояний принимаются их устойчивые состояния при внешнем давлении 1 атм. Например, S (ромб.), C (гр), H_2O (ж). Для воды иногда гипотетически используется пар. Для газов в качестве стандартных состояний принимается состояние идеального газа при парциальном давлении 1 атм. В справочниках обычно приводят значения термодинамических функций при 25°C (или 298,15K).

Например, для реакции образования воды:



Верхний значок ($^{\circ}$) указывает на стандартные состояния всех участников реакции, а нижний индекс 298 – на то, что реакции проводятся при стандартной температуре. Иногда нижний индекс опускается.

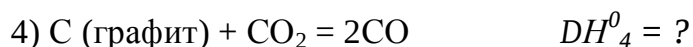
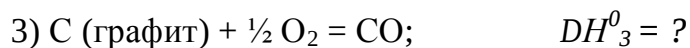
Все компоненты взяты здесь в стандартных состояниях. Различие DH° воды и пара определяется тепловым эффектом фазового перехода жидкой воды при $p = 1 \text{ атм}$ в гипотетический пар при 1 атм. и 298К.

Рассмотрим иллюстрацию закона Гесса еще на одном примере.

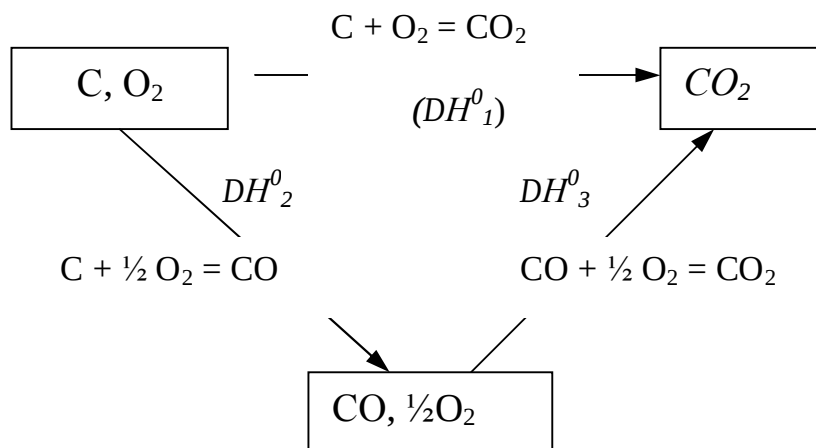
Известно:



Найти ΔH° для следующих реакций:



На основании исходных данных удобно составить схему возможных путей образования CO_2 :



По закону Гесса

$$DH^0_3 = DH^0_1 - DH^0_2$$

К такому же результату можно прийти, учитывая, что уравнение реакции (3) можно получить, вычитая из уравнения (1) уравнение (2). Аналогичная операция с тепловыми эффектами даст

$$DH^0_3 = DH^0_1 - DH^0_2 = -110930 \text{ Дж.}$$

Для получения уравнения (4) надо вычесть из уравнения (1) уравнение (2), умноженное на 2. Поэтому

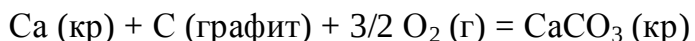
$$DH^0_4 = DH^0_1 - 2DH^0_2 = 173342 \text{ Дж.}$$

Таким образом, с уравнениями реакций можно проводить простейшие математические операции – складывать их, вычитать, умножать на коэффициент. Цель этой процедуры – получить путем такого комбинирования реакцию с неизвестным тепловым эффектом. Для получения величины этого эффекта необходимо проделать аналогичные операции и с тепловыми эффектами реакций. Вместе с тем, надо учитывать, что при изменении направления реакции на противоположное знак теплового эффекта также меняется на противоположный.

Для практического использования важны следствия из закона Гесса. Рассмотрим два из них.

Первое следствие из закона Гесса

Это следствие связано с теплотами образования соединений. *Теплотой (энтальпией) образования* соединения называется количество теплоты, выделяемой или поглощаемой при образовании 1 моля этого соединения из простых веществ, находящихся в наиболее устойчивом состоянии при данных условиях. (Простые вещества состоят из атомов одного вида, например, N_2 , H_2 , O_2 , C, S, Fe и др.) При этом реакция может оказаться гипотетической, т.е. не протекать реально. Например, теплота образования карбоната кальция равна тепловому эффекту реакции образования одного моля кристаллического карбоната кальция из металлического кальция, углерода в виде графита и газообразного кислорода:



Теплоты (энтальпии) образования устойчивых простых веществ (N_2 , H_2 , O_2 , Fe и др.) равны нулю.

Обозначим теплоту образования вещества $\Delta H_{обр}$.

В соответствии с первым следствием из закона Гесса, по теплотам (энтальпиям) образования можно рассчитать тепловой эффект любой реакции: *тепловой эффект реакции равен разности между теплотами (энтальпиями) образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.*

$$\Delta H = \sum_1^j n_j (\Delta H_{обр})_j - \sum_1^i n_i (\Delta H_{обр})_i \quad (4)$$

Здесь подстрочные значки j и i относятся соответственно к продуктам и исходным веществам; v - стехиометрические коэффициенты.

Схема на Рис.4. иллюстрирует доказательство этого следствия. Уравнение (4) следует из правила сложения векторов.

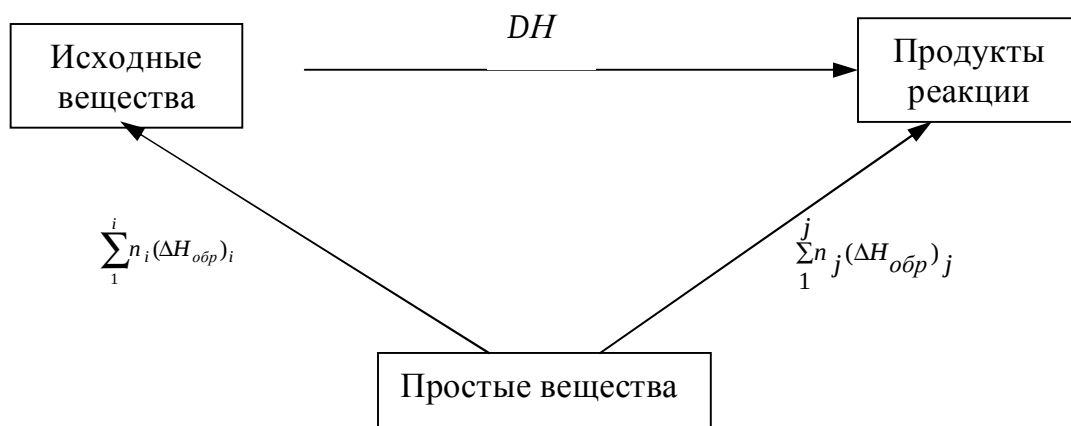
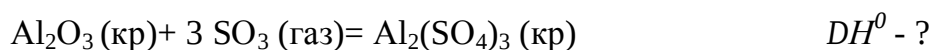


Рис.4. Доказательство первого следствия из закона Гесса.

Обычно теплоты образования относят к стандартным условиям - 25⁰С (298К) и 1 атм. (1.013 10⁵ Па) и называют *стандартной теплотой (энтальпией) образования соединения* и обозначают $\Delta H_{обр}^0$. Величины $\Delta H_{обр}^0$ наиболее распространенных соединений приведены в термодинамических справочных таблицах. С их помощью рассчитываются стандартные тепловые эффекты химических реакций ΔH^0

$$\Delta H^0 = \sum_1^j n_j (\Delta H_{обр}^0)_j - \sum_1^i n_i (\Delta H_{обр}^0)_i \quad (5)$$

Пример: Найти стандартный тепловой эффект ΔH^0 реакции получения кристаллического $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при 298К из кристаллического Al_2O_3 и газообразного SO_3 :



Стандартные энтальпии образования веществ, участвующих в данной реакции, при 298 К составляют

$$\Delta H_{обр}^0 (\text{Al}_2\text{O}_3) = -1674,0 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{обр}^0 (\text{SO}_3) = -395,4 \text{ кДж/моль},$$

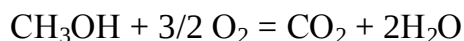
$$DH_{обр}^0(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = -3439,3 \text{ кДж/моль},$$

Тогда по уравнению (5) находим

$$DH^0 = DH_{обр}^0(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) - DH_{обр}^0(\text{Al}_2\text{O}_3) - 3DH_{обр}^0(\text{SO}_3) = -579 \text{ кДж/моль}$$

Второе следствие из закона Гесса

В некоторых случаях удобнее вычислять тепловой эффект реакции по теплотам (энтальпиям) сгорания веществ, участвующих в реакции. Теплотой (энтальпией) сгорания соединения называется теплота, выделяющаяся при полном сгорании (т.е. до высших оксидов) одного моля вещества в кислороде. Для органических соединений это будет тепловой эффект полного сгорания одного моля данного соединения до диоксида углерода, воды и высших оксидов других элементов. Например, теплота сгорания метилового спирта – это тепловой эффект следующей реакции:



Теплоты сгорания высших оксидов равны нулю.

Обозначим теплоту сгорания вещества $DH_{сгор}$.

В соответствии со вторым следствием из закона Гесса, *тепловой эффект химической реакции равен разности между теплотами (энтальпиями) сгорания исходных веществ и продуктов с учетом стехиометрических коэффициентов:*

$$\Delta H = \sum_1^i n_i (\Delta H_{сгор})_i - \sum_1^j n_j (\Delta H_{сгор})_j \quad (6)$$

Подстрочные значки i и j относятся соответственно к исходным веществам и продуктам, v - стехиометрические коэффициенты.

Следующая схема на Рис.5. иллюстрирует доказательство этого следствия на основе правила сложения векторов.

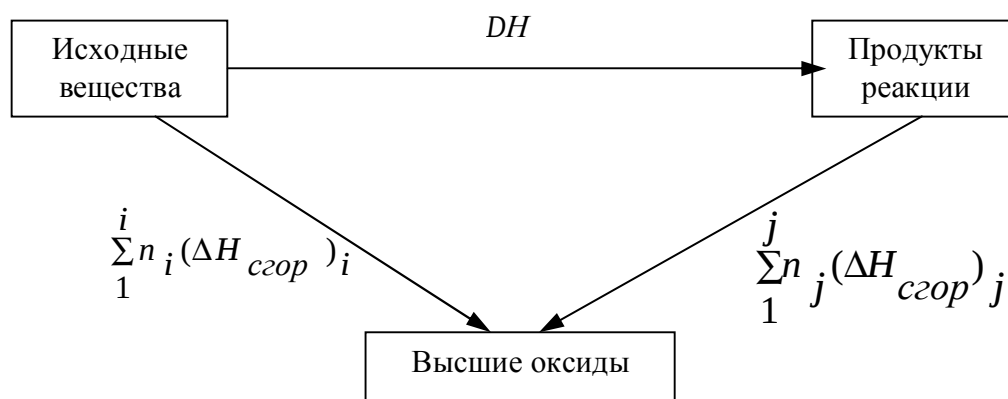


Рис.5. Доказательство второго следствия из закона Гесса.

Пример: Вычислить тепловой эффект реакции:



Энтальпии сгорания равны:

для ацетилена (г) $DH_a = -1298,3$ кДж/моль,

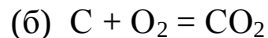
для бензола (ж) $DH_{\bar{o}} = -3264,2$ кДж/моль.

По уравнению (6) находим

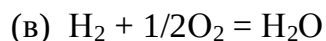
$$DH = -3DH_a + DH_{\bar{o}} = 630,7 \text{ кДж}$$

Зная теплоту сгорания легко определить теплоты образования, и наоборот. Если, например, теплота сгорания метилового спирта равна -729 кДж/моль, то, пользуясь значениями теплот образования CO_2 и H_2O , можно составить следующие термохимические уравнения:



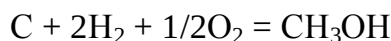


$$DH_б = - 395 \text{ кДж/моль CO}_2$$



$$DH_в = - 267 \text{ кДж/моль H}_2\text{O}$$

Умножая уравнение (в) на 2, складывая с уравнением (б) и вычитая уравнение (а), получим после преобразований реакцию образования метилового спирта:



Проведя аналогичные преобразования с тепловыми эффектами реакций, получим тепловой эффект образования метилового спирта DH :

$$DH = 2DH_в + DH_б - DH_а = - 200 \text{ кДж/моль}$$

Закон Гесса справедлив и для сложных биохимических процессов. Так, количество теплоты, получаемой при окислении углеводов и жиров в живом организме, где эти процессы протекают в несколько стадий, и количество теплоты, выделяемое при сжигании этих веществ в кислороде, оказались равными. Для белков это не так, т.к. конечным продуктом окисления белка в организме является карбамид, в кислороде же окисление белка полное.

Уравнение Кирхгофа. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры

Дифференцируя по температуре (при постоянном давлении) равенство

$$DH = H_2 - H_1$$

получаем

$$\frac{\partial(DH)}{\partial T} = (\frac{\partial H_2}{\partial T})_p - (\frac{\partial H_1}{\partial T})_p \quad (7)$$

Здесь DH – тепловой эффект химической реакции, а индексы 1 и 2 относятся соответственно к продуктам реакции и исходным веществам.

Так как производная $(\partial H/\partial T)_p$ является теплоемкостью системы при постоянном давлении

$$(\partial H/\partial T)_p = c_p,$$

то выражение (7) можно переписать

$$\partial(DH)/\partial T = c_{p2} - c_{p1}$$

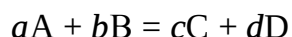
или, вводя обозначения

$$c_{p2} - c_{p1} = Dc_p,$$

$$\partial(DH)/\partial T = Dc_p \quad (8)$$

Здесь Dc_p – изменение изобарной теплоемкости системы в химической реакции при постоянной температуре.

Для реакции, представленной в общем виде,



величина Dc_p будет равна

$$Dc_p = (c \cdot c_p(C) + d \cdot c_p(D)) - (a \cdot c_p(A) + b \cdot c_p(B)) \quad (9)$$

Здесь a , b , c и d - стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции с участием веществ А, В, С и D.

Для изохорного процесса можно получить таким же путем аналогичное выражение:

$$\partial(DU)/\partial T = Dc_v \quad (10)$$

Где

$$Dc_V = (c \cdot c_V(C) + d \cdot c_V(D)) - (a \cdot c_V(A) + b \cdot c_V(B))$$

Уравнения (7) и (8) выражают закон Кирхгофа в дифференциальной форме, который может быть сформулирован следующим образом: *Температурный коэффициент теплового эффекта процесса равен изменению теплоемкости системы, происходящему в результате процесса.*

Практически приходится чаще использовать закон Кирхгофа в интегральном виде. Для того, чтобы получить это выражение, разделим переменные и проинтегрируем выражения (8) и (10). Тогда тепловые эффекты при температурах T_1 и T_2 будут связаны следующими выражениями:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT \quad \text{при } p = \text{const}, \quad (11)$$

$$\Delta U_2 = \Delta U_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_V dT \quad \text{при } V = \text{const} \quad (12)$$

Если пренебречь изменением теплоемкостей исходных веществ и продуктов в интервале температур от T_1 до T_2 , то величины Dc_p и Dc_V можно вынести за знак интеграла как константы. При этом выражения (11) и (12) упростятся до следующих:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta c_p (T_2 - T_1) \quad \text{при } p = \text{const}, \quad (13)$$

$$\Delta U_2 = \Delta U_1 + \Delta c_V (T_2 - T_1) \quad \text{при } V = \text{const} \quad (14)$$

Если в качестве T_1 выбрать стандартную температуру ($T_1=298\text{K}$), то зависимости теплового эффекта от температуры (11-14) будут выглядеть следующим образом (11а-14а):

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT \quad \text{при } p = \text{const}, \quad (11a)$$

$$\Delta U_T = \Delta U_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_V dT \quad \text{при } V = \text{const} \quad (12a)$$

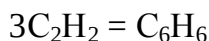
$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta c_p (T - 298) \quad \text{при } p = \text{const}, \quad (13a)$$

$$\Delta U_T = \Delta U_{298}^0 + \Delta c_V (T - 298) \quad \text{при } V = \text{const} \quad (14a)$$

]

Пример:

Определить тепловой эффект ΔH_2 реакции



при 75°C , зная, что при 17°C $\Delta H_1 = -549,4$ кДж/моль (C_6H_6), а средние молярные изобарные теплоемкости бензола и ацетилена в этом интервале температур соответственно равны 134,4 Дж/моль и 43,8 Дж/моль.

Решение:

Пользуясь уравнением (9) определяем

$$\Delta c_p = 134,4 - 3 \cdot 43,8 = 3 \text{ Дж/К}$$

Применяя уравнение (13) и выражая ΔH_2 , получаем:

$$\Delta H_2 = -549400 + 3(75-17) = -549226 \text{ Дж/моль}$$

Если необходимо учесть изменение теплоемкости с температурой, следует воспользоваться приближенными эмпирическими уравнениями вида

$$c_p = a + b T + c T^2 \quad (15)$$

или

$$c_p = a + b T + c' T^{-2}. \quad (16)$$

Здесь a , b и c (или c') – эмпирические коэффициенты, которые приведены для каждого вещества в термодинамических таблицах. (Вообще теплоемкость может быть выражена формулами, включающими температуру в любых степенях.) Изменение теплоемкости в химической реакции Dc_p будет описываться следующим выражением:

$$Dc_p = Da + DbT + DcT^2$$

или

$$Dc_p = Da + DbT + Dc'T^{-2} \quad (17)$$

Здесь:

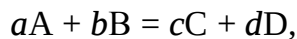
$$Da = (c \cdot a(C) + d \cdot a(D)) - (a \cdot a(A) + b \cdot a(B))$$

$$Db = (c \cdot b(C) + d \cdot b(D)) - (a \cdot b(A) + b \cdot b(A))$$

$$Dc = (c \cdot c(C) + d \cdot c(D)) - (a \cdot c(A) + b \cdot c(A))$$

$$Dc' = (c \cdot c'(C) + d \cdot c'(D)) - (a \cdot c'(A) + b \cdot c'(B))$$

В этих выражениях a , b , c и d , стоящие в начале каждого из произведений, – коэффициенты в уравнении химической реакции



$a(A)$, $b(A)$, $c(A)$, и $c'(A)$ – упомянутые выше коэффициенты для теплоемкости в уравнениях (15, 16) для вещества А,

$a(B)$, $b(B)$, $c(B)$, и $c'(B)$ – эти же коэффициенты для вещества В,

$a(C)$, $b(C)$, $c(C)$, и $c'(C)$ – эти же коэффициенты для вещества С,

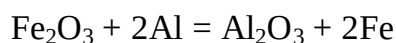
$a(D)$, $b(D)$, $c(D)$, и $c'(D)$ – эти же коэффициенты для вещества D.

Подставляя выражение (17) в уравнение (8) и интегрируя от T_1 до T_2 , получаем выражение для теплового эффекта $DH(T_2)$ с учетом зависимости изobarных теплоемкостей от температуры:

$$DH_{T_2} = DH_{T_1} + Da(T_2 - T_1) + Db (T_2^2 - T_1^2)/2 - Dc'(T_2^{-1} - T_1^{-1})$$

Пример:

Найти тепловой эффект химической реакции DH



при 923K, используя следующие данные по теплоемкости:

$$c_p(\text{Al}) = 10,2 + 1,213 \cdot 10^{-2}T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)};$$

$$c_p(\text{Al}_2\text{O}_3) = 110 + 1,775 \cdot 10^{-2}T - 3,1 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)};$$

$$c_p(\text{Fe}) = 17,35 + 2,68 \cdot 10^{-2}T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)};$$

$$c_p(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 113,5 + 6,73 \cdot 10^{-2}T - 1,775 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)}.$$

Стандартный тепловой эффект реакции равен $(-1,698) \cdot 10^6$ Дж.

Решение:

Найдем коэффициенты Da , Db и Dc' для данного химического уравнения.

$$Da = 0,8;$$

$$Db = 2,021 \cdot 10^{-2}$$

$$Dc' = -1,325 \cdot 10^6$$

Используем уравнение:

$$DH(T) = DH_{298}^0 + Da(T - 298) + Db (T^2 - 298^2)/2 - Dc'(T^{-1} - 298^{-1})$$

$$DH_{923} = (-1,698) \cdot 10^6 + 0,8 \cdot 625 \cdot + 1,01 \cdot 10^{-2} \cdot 7,64 \cdot 10^5 - 1,325 \cdot 10^6 \cdot 2,38 \cdot 10^{-3} = -1,69 \cdot 10^6 \text{ Дж.}$$

Второй закон термодинамики

Понятие об энтропии. Статистическая термодинамика и физический смысл энтропии.

Все процессы, протекающие в природе, можно разделить на самопроизвольные и несамопроизвольные. Самопроизвольные процессы протекают без затраты энергии извне; для протекания несамопроизвольных процессов необходимо затрачивать энергию в виде теплоты или работы.

Все самопроизвольные процессы имеют определенное направление. Так, самопроизвольно теплота переходит от нагретого тела к холодному; жидкости в поле сил тяжести текут от верхнего уровня к нижнему; газ переходит из области большого давления в область меньшего давления; в растворах и газовых смесях самопроизвольно выравниваются концентрации за счет процессов диффузии и конвекции. Направленность процессов не может быть установлена первым началом термодинамики. В соответствии с первым началом термодинамики, не запрещен, например, самопроизвольный переход теплоты от холодного тела к горячему, если общий запас внутренней энергии системы при этом не изменится. Не противоречит 1-ому началу и такой нереальный процесс, как самопроизвольное разделение газов, т.е., процесс, обратный диффузии. Недостаточность 1-ого начала термодинамики для определения направления процессов привела к установлению второго начала, которое так же, как и первое, является обобщением опыта всего человечества.

В качестве основной формулировки можно принять постулат Клаузиуса (1850): *«Невозможен самопроизвольный переход теплоты от холодного тела к горячему»*. Действительно, переход тепла возможен только от горячего тела к холодному и этот процесс идет в этом направлении до тех пор, пока не наступит состояние равновесия, при котором температуры обоих тел сравниваются.

Второй закон термодинамики так же, как и первый, является постулатом: он логически недоказуем, а его справедливость доказывается человеческим опытом.

Следствием из 2-ого закона термодинамики является невозможность создания «вечного двигателя второго рода», т.е. такой тепловой машины, к.п.д. которой было бы 100%. Действительно, при работе тепловой машины необходим нагрев рабочего тела выше температуры окружающей среды. При этом неизбежны тепловые потери, т.е. самопроизвольный переход теплоты от рабочего тела в окружающую среду.

Каковы же критерии самопроизвольности химических реакций? Можно предположить, что критерием самопроизвольности является уменьшение какого-либо вида энергии. Попробуем найти аналогию среди самопроизвольных механических процессов. Пример – известный всем механический процесс падения тела, при котором уменьшается его потенциальная энергия. При химических реакциях тоже может происходить изменение внутренней энергии (энтальпии) реакционной системы, и по аналогии с механическим процессом можно предполагать, что химические процессы самопроизвольно идут с уменьшением внутренней энергии или энтальпии: $DU < 0$ или $DH < 0$. Действительно, известно большое число реакций, идущих самопроизвольно с выделением теплоты, т.е. с уменьшением внутренней энергии. Это экзотермические реакции. Но с другой стороны, многие самопроизвольные химические и физические процессы идут с поглощением теплоты, т.е. с увеличением внутренней энергии. Могут идти самопроизвольно и процессы, не сопровождающиеся никаким тепловым эффектом, например, диффузия, вращение молекулярных фрагментов, соединенных одинарными σ -связями. (Данное вращение является основой конформационных изменений полимерных молекул, в том числе и белков). Следовательно, кроме стремления системы к уменьшению внутренней энергии (энтальпии) имеются дополнительные факторы, определяющие направление процесса.

Попробуем найти эти дополнительные факторы. Для этого мы обратимся к процессам с нулевым тепловым эффектом. Выберем процесс диффузии.

Представим, что два газа находятся в двух сосудах, соединенных переходом с вентилем. (Рис.6). Если этот вентиль открыть, то начнется диффузия газов, которая приведет к их смешиванию. Этот процесс идет самопроизвольно, и закончится он при наиболее вероятном состоянии – равномерном распределении молекул каждого газа по всему объему. Другие варианты распределения молекул менее вероятны, а процесс, при котором молекулы самопроизвольно

распределятся по своим исходным объемам, практически невероятен. Следовательно, можно сделать вывод, что в системах, состоящих из большого числа частиц, как правило, самопроизвольно могут протекать процессы перехода от менее вероятного к более вероятному состоянию. Количественно вероятность состояния системы можно выражать *термодинамической вероятностью*. Что такое термодинамическая вероятность?

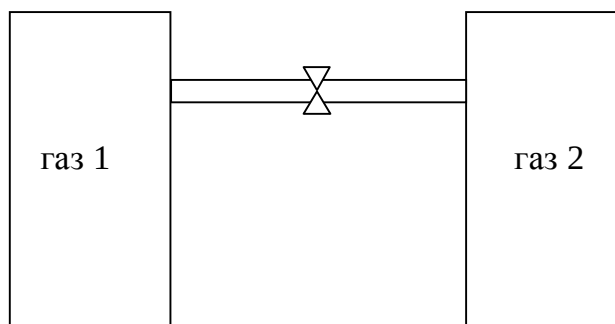


Рис.6. Два сосуда с газами. Иллюстрация 2-ого закона термодинамики.

Введем сначала определения микросостояния и макросостояния системы. *Макросостояние системы* – это состояние всей системы в целом, характеризующееся определенными термодинамическими параметрами – давлением, температурой, объемом. *Микросостояние системы* характеризуется определенным (заданным) распределением энергии между молекулами.

Одно и то же термодинамическое состояние данной системы может отвечать различным распределениям энергии между отдельными молекулами (частицами), т.е., данное макросостояние может осуществляться большим числом различных микросостояний.

Термодинамической вероятностью (W) называется число микросостояний, отвечающих данному макросостоянию системы.

Следует различать термодинамическую и математическую вероятности. Математическая вероятность данного состояния равна отношению его термодинамической вероятности к общему числу возможных микросостояний одинаковой энергии. Математическая вероятность всегда меньше единицы, а термодинамическая выражается большими числами.

Термодинамическая вероятность равна общему числу перестановок. Если общее количество различных частиц в системе равно N , то количество перестановок в системе равно $N!$. В нашем случае имеется N_1 частиц 1-ого вида, неразличимых между собой, N_2 частиц 2-ого вида, также неразличимых между

собой. При этом число различных перестановок в системе будет меньше, чем $N!$. Можно показать, что оно равняется

$$\frac{N!}{N_1! N_2}$$

Для системы из N частиц термодинамическая вероятность равна этому числу перестановок, т.е.

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2}$$

Для идеальных газов наиболее вероятным является состояние с наиболее хаотическим расположением молекул. Этому состоянию отвечает наибольшее значение энтропии S . *Энтропия является функцией термодинамической вероятности системы:*

$$S = k \ln W, \quad (18)$$

где k - постоянная Больцмана, $k=R/N_A$. Здесь N_A - число Авогадро. Это соотношение лежит в основе современной статистической термодинамики.

Итак, мы ввели понятие энтропии на основе представлений современной статистической термодинамики.

Второй закон термодинамики имеет отличия в применимости по сравнению с первым законом: он носит статистический характер, т.е. применим только к тем системам, к которым применимы законы статистики – к системам, состоящим из большого числа частиц.

Энтропия может рассматриваться как сумма составляющих, относящихся к различным формам движения частиц. Суммарная энтропия включает энтропии поступательного движения молекул, вращательного движения молекул, вращательного движения атомов и атомных групп (энтропию внутреннего вращения), колебательного движения атомов и атомных групп, движения электронов:

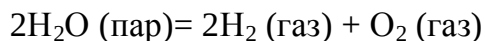
$$S = S_{\text{пост.}} + S_{\text{вр.}} + S_{\text{вн.вр.}} + S_{\text{кол.}} + S_{\text{эл.}},$$

причем некоторые из них можно рассматривать как сумму более частных составляющих. Так, $S_{\text{кол.}}$ является суммой составляющих, относящихся к различным видам колебаний атомов и атомных групп.

Энтропия зависит от всех видов движения частиц при различных процессах – испарения, плавления, расширения газа, диффузии и пр. Энтропия возрастает при ослаблении связей между атомами в молекулах и при разрыве их, т.е. диссоциации молекул на атомы или атомные группы. Наоборот, упрочнение связей (например, при их сопряжении) вызывает уменьшение энтропии.

Физический смысл энтропии: *энтропия – мера беспорядка, хаоса.*

Так как энтропия прямо пропорциональна логарифму термодинамической вероятности системы, то при переходе от менее вероятного состояния к более вероятному возрастает и энтропия. В рассмотренном примере (Рис.6.) начальное состояние газовой системы характеризовалось некоторым порядком: молекулы одного вида были сконцентрированы в одном объеме, второго вида - в другом. После удаления перегородки этот порядок нарушился, совершился переход системы от порядка к беспорядку, от менее вероятного состояния к более вероятному или от состояния с меньшей энтропией к состоянию с большей энтропией. Отсюда следует, что энтропия является мерой неупорядоченности системы и самопроизвольно идущие при определенных условиях процессы, связанные с уменьшением порядка в распределении частиц, характеризуются увеличением энтропии. К таким процессам относятся, например, плавление, сублимация, растворение кристаллов. Разложение воды (паров) при высокой температуре приводит к образованию из двух молекул трех, что также приводит к росту энтропии системы ($DS > 0$):



Можно подытожить все вышесказанное: наряду с уменьшением энтальпии ($DH < 0$) самопроизвольность любого физического или химического процесса определяется и увеличением энтропии ($DS > 0$). При отсутствии энтропийного фактора ($DS = 0$) самопроизвольно могут идти процессы, сопровождающиеся отрицательным тепловым эффектом ($DH < 0$). Если система изолирована и ее энтальпия постоянна ($DH = 0$), т.е. отсутствует энтальпийный фактор, то самопроизвольно идут процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии ($DS > 0$). В том случае, когда в системе действуют оба фактора, направление

процесса определяется их суммарным влиянием, причем, уменьшение энтальпии характеризует стремление системы к порядку, увеличение энтропии - к беспорядку.

Классическое введение энтропии как термодинамической функции

Исторически энтропия вводилась другим способом. В середине 19 века Клаузиус показал, что *существует такая термодинамическая функция, которая является функцией состояния и изменение которой для обратимого изотермического перехода теплоты равно приведенной теплоте процесса.*

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad (\text{Дж/моль К}) \quad (19)$$

Эта величина получила название *энтропии*.

Обратимые процессы протекают последовательно через ряд состояний равновесия. Для обратимого перехода бесконечно малого количества теплоты предыдущее выражение можно записать в следующем виде:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (20)$$

dS здесь является полным дифференциалом. Энтропия является функцией состояния, и ее изменение не зависит от пути перехода из начального состояния в конечное.

Обратимся к 1-ому началу термодинамики:

$$dQ = dU + dA$$

Разделив это выражение на T , получим для обратимых процессов:

$$\frac{dQ}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{dA}{T}$$

Отсюда, зная что $dQ_{обр} = TdS$, получим

$$dU = T \cdot dS - dA \quad (21)$$

Это уравнение служит аналитическим выражением *объединенного первого и второго законов для обратимых процессов*.

Если работа производится идеальным газом против внешнего давления, то $dA_{обр} = p \cdot dV$. При этом предыдущее выражение для объединенного первого и второго закона термодинамики предстанет в виде:

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV \quad (22)$$

Так как dU и dS являются полными дифференциалами, то и $dA_{обр} = p \cdot dV$ здесь не зависит от пути.

Изменение энтропии в фазовых переходах $DS_{ф.н.}$ можно представить как

$$\Delta S_{ф.н.} = \frac{\Delta Q_{ф.н.}}{T_{ф.н.}}$$

где $\Delta Q_{ф.н.}$ и $T_{ф.н.}$ – соответственно теплота и температура фазового перехода.

Изменение энтропии при бесконечно малом изменении температуры вещества можно представить как

$$dS = \frac{c_p dT}{T}$$

Изменение энтропии как критерий самопроизвольного протекания процесса в изолированной системе.

Самопроизвольное течение процесса всегда связано с *необратимостью*. *Необратимыми* в термодинамическом смысле называются такие процессы, после протекания которых систему уже нельзя вернуть в начальное состояние без того, чтобы не осталось каких-нибудь изменений в ней самой или в окружаю-

щей среде. (Например, переход теплоты от более горячего тела к более холодному.)

Для необратимого (самопроизвольного) процесса

$$dS > \frac{dQ_{\text{необр}}}{T}$$

Для общего случая обратимых и необратимых процессов можно объединить предыдущее соотношение с соотношением (20):

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

В адиабатических (или адиабатных) процессах (т.е. когда $dQ = 0$)

$$dS \geq 0$$

Т.е. в любых изолированных системах (в них могут совершаться только адиабатические процессы) энтропия системы постоянна при обратимых процессах и возрастает при необратимом процессе. В химии адиабатными могут считаться процессы с нулевыми тепловыми эффектами ($\Delta H=0$; $DU=0$).

Процесс протекает самопроизвольно, пока система не перейдет в равновесное состояние, в котором энтропия максимальна. При устойчивом равновесии должно соблюдаться два условия, определяющие условия максимума энтропии:

$$dS = 0$$

$$d^2 S < 0$$

В общем случае объединенный первый и второй законы термодинамики можно записать

$$T \cdot dS \geq dU - dA$$

В этих уравнениях dU и dS не зависят от обратимости или не обратимости процесса (т.к. U и S - функции состояния), но работа dA зависит. Работа будет максимальной, когда процесс обратим. Отношение $A/A_{\text{max}} \leq 1$ может служить мерой необратимости процесса.

Если работа производится только против внешнего давления (или получается за счет него), то $dA = p \cdot dV$. При этом предыдущее выражение для объединенного первого и второго закона термодинамики предстанет в виде:

$$T \cdot dS \geq dU - p dV$$

Абсолютное значение энтропии. Постулат Планка. (Третий закон термодинамики).

В отличие от внутренней энергии и энтальпии, для энтропии можно определить абсолютные значения. Эта возможность появляется при использовании постулата Планка, который еще называется третьим началом термодинамики.

Опытные данные показывают, что теплоемкости c_p всех веществ при температуре, стремящейся к 0 по шкале Кельвина, резко падают до ничтожно малых величин. Отношение c_p / T тоже резко уменьшается (c_p падает быстрее T).

В 1911 г. М.Планк сформулировал постулат: *Энтропия совершенного кристалла при 0 К равна нулю.*

Это положение не относится к стеклам, растворам, дефектным кристаллам, но и для них энтропия при 0 К обычно очень мала. Таким образом, за начало отсчета энтропии можно принять *ноль* по шкале Кельвина.

Для вычисления абсолютного значения энтропии надо знать теплоемкости, определенные до наиболее низких температур, и теплоты фазовых переходов.

Уравнение для вычисления абсолютного значения энтропии кристаллического вещества $S_{кр}$ при температуре T имеет вид

$$S_{кр} = \int_0^T \frac{c_{p_{кр}}}{T} dT$$

Здесь $c_{p_{кр}}$ - удельная теплоемкость кристаллического вещества в интервале температур от 0 до T .

Если в твердом состоянии вещество имеет более одной модификации, необходимо добавить соответствующие дополнительные слагаемые в правую часть уравнения.

Уравнение для вычисления абсолютного значения энтропии жидкого вещества $S_{ж}$ при температуре T имеет вид

$$S_{ж} = \int_0^{T_{пл}} \frac{c_{p_{кр}}}{T} dT + \frac{\Delta Q_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^T \frac{c_{p_{ж}}}{T} dT$$

Здесь $T_{пл}$ – температура плавления вещества, $\Delta Q_{пл}$ – удельная теплота плавления вещества, $c_{p_{ж}}$ – удельная теплоемкость жидкого вещества на интервале температур от $T_{пл}$ до T .

Уравнение для вычисления абсолютного значения энтропии газообразного вещества S_g при температуре T имеет вид

$$S_g = \int_0^{T_{пл}} \frac{c_{p_{кр}}}{T} dT + \frac{\Delta Q_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{c_{p_{ж}}}{T} dT + \frac{\Delta Q_{кип}}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^T \frac{c_{p_g}}{T} dT$$

Здесь $T_{кип}$ – температура кипения вещества, $\Delta Q_{кип}$ – удельная теплота кипения вещества, c_{p_g} – удельная теплоемкость газообразного вещества на интервале температур от $T_{кип}$ до T .

В термодинамических таблицах обычно приводятся величины абсолютных энтропий веществ при стандартных условиях $T=298K$.

Величина энтропии зависит от молекулярной массы (для родственных веществ увеличивается с ее ростом); от агрегатного состояния (увеличивается при переходе от твердого к жидкому и от жидкого к газу); от кристаллического строения (графит, алмаз); от изотопного состава, от особенностей структуры молекул и т.д.

Изменение энтропии в химической реакции $\Delta S_{x.p.}$ можно рассчитать, зная энтропии всех участвующих в реакции веществ:

$$\Delta S_{x.p.} = \sum n_j S_j - \sum n_i S_i,$$

Здесь n – стехиометрические коэффициенты реакции. Индексы j и i относятся соответственно к продуктам и исходным веществам.

Следовательно, в стандартных условиях изменение энтропии рассчитывается следующим образом:

$$DS_{x.p.}^0 = \sum n_j S_j^0 - \sum n_i S_i^0, \quad (23)$$

Изменение энтропии в химической реакции при температуре, отличной от стандартной, $(DS_{x.p.})_T$ рассчитывается как:

$$(\Delta S_{x.p.})_T = \Delta S_{x.p.}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT, \quad (24)$$

где Δc_p – изменение изобарной теплоемкости в химической реакции (см. уравнение 9), $\Delta S_{x.p.}^0$ – стандартное изменение энтропии при температуре 298К.

При $\Delta c_p = \text{const}$ эту величину можно вынести за знак интеграла. Проинтегрировав это выражение, получаем:

$$(\Delta S_{x.p.})_T = \Delta S_{x.p.}^0 + \Delta c_p \ln \frac{T}{298} \quad (24a)$$

Фундаментальное уравнение Гиббса.

Термодинамические потенциалы

Математический аппарат термодинамики строится на основе объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики для обратимых процессов:

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV - j \cdot de - s \cdot dS_{1,2} - mg \cdot dh - \dots \quad (25)$$

которое Гиббс назвал *фундаментальным уравнением термодинамики*. Фактически, это уравнение представляет собой объединенный первый и второй закон термодинамики (21), в котором дополнительно учитываются все виды работ, которые может выполнять система:

$$dA = p \cdot dV + j \cdot de + s \cdot dS_{1,2} + mg \cdot dh + \dots$$

В последнем уравнении в качестве слагаемых представлены элементарные работы расширения идеального газа ($p \cdot dV$), электрических сил ($j \cdot de$), работы против сил поверхностного натяжения ($s \cdot dS_{1,2}$), работы против силы тяжести ($mg \cdot dh$), и так далее. Здесь j - электрический потенциал, s - поверхностное натяжение, e - заряд, $S_{1,2}$ - площадь поверхности раздела двух фаз.

Фактически, в уравнении (25) изменение внутренней энергии dU выражено через сумму однотипно построенных произведений обобщенных сил (P_k) на изменение обобщенных координат (x_k). В роли сил выступают p , j , s , mg , а координат - V , e , $S_{1,2}$, h .

Полный дифференциал функции U можно записать:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,e,S_{1,2} \dots} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,e,S_{1,2} \dots} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial e}\right)_{S,V,S_{1,2} \dots} de + \dots$$

В результате сопоставления с (25), каждую из обобщенных сил можно приравнять к частной производной от внутренней энергии по соответствующей координате:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,e,S_{1,2} \dots}; \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,e,S_{1,2} \dots}; \quad j = -\left(\frac{\partial U}{\partial e}\right)_{S,V,S_{1,2} \dots}$$

Для практического использования вводят вспомогательные функции Φ , построенные по общей формуле:

$$\Phi = U - \sum \text{обобщенная сила} \cdot \text{обобщенная координата}$$

Все функции Φ являются функциями состояния, имеют размерность энергии. Абсолютные значения всех этих функций определить нельзя.

Две функции уже знакомы нам. Это внутренняя энергия U и энтальпия $H = U + pV$. Эти функции используются при анализе тепловых эффектов реакции.

Из других вспомогательных функций в термодинамике большое значение имеет «энергия Гельмгольца». Другие названия - «свободная энергия» и «изохорно-изотермический потенциал».

$$F = U - TS$$

Кроме того, важное значение имеет «энергия Гиббса». Другие названия – «свободная энергия Гиббса», «свободная энтальпия», «изобарно-изотермический потенциал»

$$G = U - TS + pV$$

На Рис.7. приведены соотношения между функциями U , H , F и G . Эти функции еще называются *термодинамическими потенциалами*.

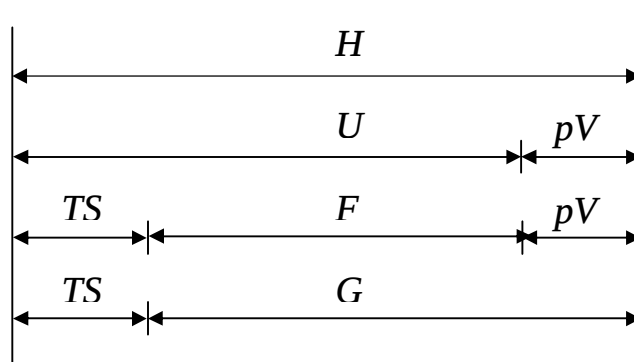


Рис.7. Соотношения между U , H , F и G .

Дифференцируя выражения для F и G , получаем соответственно для изо-хорно-изотермических и изобарно-изотермических условий:

$$dF = dU - TdS - SdT = dU - TdS \quad (26)$$

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = dU - TdS + pdV = dH - TdS \quad (27)$$

Для макроскопических процессов, протекающих в системе, можно записать:

$$DF = DU - TDS \quad (26)$$

$$DG = DU - TDS + pDV = DH - TDS \quad (27)$$

Изменения термодинамических потенциалов используются для определения возможности самопроизвольного протекания процесса, а также состояния равновесия (табл. 1)

Таблица 1.

Использование термодинамических потенциалов в качестве критериев самопроизвольности и равновесия.

Т/д Потенциал	Изменение т/д потенциала	Условия применимости	Условия самопроизвольности	Условия равновесия
U		$V, S = \text{const}$	$DU < 0$	$DU = 0$
H	$DH = DU + pV$	$P, S = \text{const}$	$DH < 0$	$DH = 0$
F	$DF = DU - TDS$	$V, T = \text{const}$	$DF < 0$	$DF = 0$
G	$DG = DH - TDS$	$P, T = \text{const}$	$DG < 0$	$DG = 0$

Кроме того, в качестве критерия равновесия и самопроизвольности можно использовать и энтропию (табл. 2), которая формально не является термодинамическим потенциалом, т.к. не соответствует общему уравнению вспомогательной функции Φ .

Таблица 2.

Использование энтропии в качестве критерия самопроизвольности и равновесия.

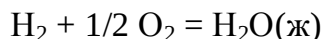
функция	Изменение т/д функции	Условия применимости	Условия самопроизвольности	Условия равновесия
S	DS	Изолированная система, $DU=0, DH=0$	$DS > 0$	$DS = 0$

Изменение энергии Гиббса в химических реакциях

Расчет DG для химических процессов можно осуществить двумя способами. В первом способе используется соотношение (27):

$$DG = DH - TDS.$$

Рассмотрим в качестве примера расчет DG^0 для реакции



Символ «⁰», как и прежде, указывает на стандартное состояние всех участников реакции. (Как вводилось у нас ранее, стандартное состояние?)

Известно, что стандартная энтальпия образования воды равна:

$$DH^0 = -285800 \text{ Дж/моль}$$

Используя табличные значения стандартных энтропий участников реакции, выраженных в энтропийных единицах, э.е. (Дж/моль К), $S_{\text{H}_2}^0 = 126 \text{ э.е.}$, $S_{\text{O}_2}^0 = 205 \text{ э.е.}$, $S_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 = 69,9 \text{ э.е.}$, вычислим DS^0 , используя уравнение (23):

$$DS^0 = 69,9 - (126 + 1/2 \cdot 205) = -158,6 \text{ э.е.}$$

и

$$TDS^0 = -47262 \text{ Дж/моль.}$$

Таким образом, найдем, что

$$DG^0 = -285800 - (-47262) = -238538 \text{ Дж/моль.}$$

Полученная отрицательная величина говорит о том, что в стандартных условиях эта реакция должна идти слева направо.

Во втором способе расчета DG химических реакций используют то, что эту величину можно рассчитать по известным величинам DG других реакций, комбинация уравнений которых дает интересующее нас уравнение реакции (аналогично расчету тепловых эффектов реакции). При этом мы исходим из свойств этой функции как функции состояния: считаем DG независимым от пути проведения процесса.

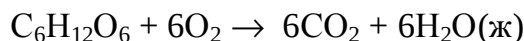
Наиболее удобно использовать для этих целей DG реакций образования ($DG_{\text{обр.}}$). С реакциями образования мы знакомились, когда изучали 1-ое следствие из закона Гесса. Напоминаем, что *реакциями образования* в термодинамике

считаются такие реакции, в которых *1 моль* вещества в стандартном состоянии при данной температуре образуются из *простых веществ*, взятых в их стандартном состоянии при той же температуре. Реакции образования часто бывают гипотетическими (т.е. не идущими реально), а лишь соответствующими приведенному выше определению. В термодинамических таблицах приводятся изменения энергии Гиббса для реакций образования при стандартных условиях ($\Delta G_{обр}^0$). Понятно, что $\Delta G_{обр}^0$ простых веществ равно нулю.

Используя $\Delta G_{обр}^0$, можно рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса (DG^0) любой химической реакции. Эта величина равна разности стандартных энергий Гиббса для реакций образования продуктов и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta G^0 = \sum_j \nu_j \Delta G_{обр \cdot j}^0 - \sum_i \nu_i \Delta G_{обр \cdot i}^0 \quad (28)$$

В качестве примера рассчитаем (DG^0) важного биохимического процесса - реакции окисления глюкозы:



$$\Delta G^0 = 6\Delta G_{обр.CO_2}^0 + 6\Delta G_{обр.H_2O(ж)}^0 - \Delta G_{обр.глюкоза}^0 - 6\Delta G_{обр.O_2}^0$$

$$DG^0 = 6 (- 396,9) + 6 (- 238,1) - 913,1 = - 2885,2 \text{ кДж/моль}$$

В биологических системах такое большое количество энергии освобождается не сразу, а небольшими порциями в сложном ряду химических превращений.

Для расчета изменения энергий Гиббса реакций при температурах, отличающихся от стандартных, DG_T , надо знать величины теплоемкостей участников реакции в интервале температур от 298K до T. Расчетные соотношения получают следующим образом:

$$DG_T = DH_T - TDS_T \quad (29)$$

Так как в соответствии с уравнениями (11а) и (24)

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT$$

и

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT ,$$

то

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (29a)$$

Аналогичным образом можно получить выражение зависимости DF от температуры:

$$\Delta F_T = \Delta U_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_v dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_v}{T} dT \quad (30)$$

Для практического использования функций DF и DG полезно знать ответы на следующие вопросы:

1. Каковы различия между DF и DG химических реакций при $T = const$?

Из определений DF и DG следует, что

$$DG = DF + pDV$$

В реакциях в конденсированных средах (твердых и жидких) обычно изменением объема можно пренебречь ($DV=0$). Тогда

$$DF = DG$$

Если в реакциях участвуют газы и можно считать их идеальными, то

$$DG = DF + DnRT.$$

При $Dn=0$, т.е. когда реакция идет без изменения числа молей,

$$DF = DG$$

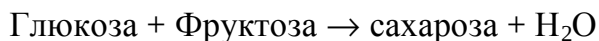
2. Какие выводы можно сделать, получив значения термодинамических критериев возможности самопроизвольного протекания процессов?

Если термодинамика дает отрицательный ответ на вопрос о возможности самопроизвольного протекания процесса ($DF>0$ или $DG>0$), это означает, что без внешнего подвода энергии процесс невозможен. Процесс может самопроизвольно протекать только в обратном направлении.

Если термодинамика дает положительный ответ ($DF<0$ или $DG<0$), это говорит только о возможности протекания процесса. Но часто в реальных условиях такой процесс не идет. Например, для реакции образования CO_2 $DG^0 = -395,9$ кДж/моль. Но графит с кислородом при 298К и $p = 1$ атм не реагирует. Чтобы процесс шел, необходимо создать условия для увеличения скорости (запал, катализаторы и т.д.).

3. Может ли идти процесс, если $DF>0$ или $DG>0$?

Может, но не самопроизвольно. Для его проведения надо затратить энергию. Пример – процесс фотосинтеза, идущий в растениях под воздействием солнечной энергии. Другой пример – протекание реакций, характеризующихся $DG>0$, при сопряжении их с реакциями, для которых $DG<0$. При этом сумма величин DG для всех стадий процесса, включая сопряженные реакции, отрицательна. Например, для синтеза сахарозы из глюкозы и фруктозы:



$DG^0 = 21$ кДж/моль и, следовательно, прямая реакция самопроизвольно протекать не может. Вместе с тем, известно, что в организмах этот процесс происходит. Сопряженной реакцией в этом случае является гидролиз аденозинтрифосфата (АТФ) с образованием АДФ и фосфорной кислоты (Ф):



Сопряжение осуществляется путем образования в качестве промежуточного соединения глюкозо-1-фосфата. Реакция идет в 2 стадии:

(1 стадия): $\text{АТФ} + \text{глюкоза} \rightarrow \text{глюкозо-1-Ф} + \text{АДФ}$; $DG^0 = -29,4 \text{ кДж/моль}$

(2 стадия): $\text{Глюкозо-1-Ф} + \text{фруктоза} \rightarrow \text{сахароза} + \text{Ф}$; $DG^0 = 0$

Так как изменение G является величиной аддитивной, суммарный процесс можно записать в виде суммы двух стадий:

$\text{АТФ} + \text{глюкоза} + \text{фруктоза} = \text{сахароза} + \text{АДФ} + \text{Ф}$; $DG^0 = -29,4 \text{ кДж/моль}$

Такое сопряжение типично для многих биологических реакций.

В живых организмах освобожденная при окислении глюкозы энергия не сразу расходуется в различных процессах жизнедеятельности, а запасается впрок в различных соединениях, богатых энергией, каких как эфиры фосфорной кислоты (АТФ, АДФ, креатин- и аргининфосфаты и др.).

4. В каких случаях DH (или DU) является критерием самопроизвольности процесса?

В общем случае критерием самопроизвольности является величина DG (или DF) процесса.

Т.к. $DG = DH - TDS$ (или $DF = DU - TDS$), то при $DS=0$ (в изоэнтропийных условиях) $DG = DH$ (или $DF = DU$). В этом случае DH (или DU) является критерием самопроизвольности процесса. При этом самопроизвольно идут экзотермические реакции ($DH < 0$, $DU < 0$).

5. В каких случаях DS является критерием самопроизвольности процесса?

Рассуждения аналогичны приведенным в п.4.

Т.к. $DG = DH - TDS$ (или $DF = DU - TDS$), то при отсутствии тепловых эффектов реакций ($DH=0$, $DU=0$) $DG = -TDS$ (или $DF = -TDS$). В этом случае DS является критерием самопроизвольности процесса. При этом самопроизвольно идут процессы с ростом энтропии ($DS > 0$), т.е. процессы, связанные с разложением веществ, их деструкцией, дезагрегацией.

6. Каковы условия самопроизвольного протекания экзотермических реакций ($\Delta H < 0$, $\Delta U < 0$) ?

Выберем для определенности изобарные условия протекания экзотермических реакций: $\Delta H < 0$. При этом возможность условия самопроизвольного протекания реакции определяется знаком $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Рассмотрим, как меняется знак ΔG при варьировании величины ΔS .

а) Если $\Delta S > 0$, то $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Процесс идет самопроизвольно.

б) Если $\Delta S = 0$, то $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Процесс идет самопроизвольно.

в) Если $\Delta S < 0$, то $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ может иметь различные знаки в зависимости от абсолютной величины $T\Delta S$:

- $|\Delta H| > |T\Delta S|$. При этом $\Delta G < 0$. Процесс идет самопроизвольно.
- $|\Delta H| = |T\Delta S|$ При этом $\Delta G = 0$. Состояние равновесия.
- $|\Delta H| < |T\Delta S|$ При этом $\Delta G > 0$. Процесс не идет слева направо.

Таким образом, экзотермические реакции термодинамически запрещены только при значительном уменьшении энтропии, например, в некоторых процессах структурирования, образования дополнительных связей и т.д.

Еще один важный выход из этих рассуждений: в изолированных системах самопроизвольно могут идти процессы с уменьшением энтропии, если они сопровождаются значительным тепловым эффектом. Это особенно важно для понимания возможности самопроизвольного усложнения систем, например, в процессе роста живых организмов. В этом случае источником энергии могут являться все те же богатые энергией эфиры фосфорной кислоты (АТФ, АДФ, креатин- и аргининфосфаты и др.). Кроме того, при рассмотрении реальных систем следует иметь в виду, что они практически не бывают изолированными, и имеется возможность подачи энергии извне.

7. Каковы условия самопроизвольного протекания эндотермических реакций ($DH > 0$,

Выберем для определенности изобарные условия протекания эндотермических реакций: $DH > 0$. При этом возможность условия самопроизвольного протекания реакции определяется знаком $DG = DH - TDS$

Как и в предыдущем случае, рассмотрим, как меняется знак DG при варьировании величины DS .

а) Если $DS > 0$, то $DG = DH - TDS$ может иметь различные знаки в зависимости от абсолютной величины TDS :

- $DH < TDS$. При этом $DG < 0$. Процесс идет самопроизвольно.
- $DH = TDS$. При этом $DG = 0$. Состояние равновесия.
- $DH > TDS$. При этом $DG > 0$. Процесс не идет самопроизвольно слева направо.

б) Если $DS = 0$, то $DG = DH - TDS > 0$. Процесс не идет самопроизвольно слева направо.

в) Если $DS < 0$, то $DG = DH - TDS > 0$. Процесс не идет самопроизвольно слева направо.

Таким образом, эндотермические реакции идут самопроизвольно только при значительном увеличении энтропии в реакции, например, в процессах разложения, деструкции, дезагрегации.

8. Как влияет повышение температуры на DU , DH , DS , DG и DF химических реакций?

а) Зависимость DU от температуры выражается уравнением Кирхгоффа (14а):

$$\Delta U_T = \Delta U_{298}^0 + \Delta c_V (T - 298).$$

С ростом температуры величина DU растет при $Dc_V > 0$ и падает при $Dc_V < 0$. При $Dc_V = 0$ величина DU не зависит от температуры.

б) Зависимость ΔH от температуры выражается уравнением Кирхгоффа (13а):

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta c_p (T - 298).$$

С ростом температуры величина ΔH растет при $\Delta c_p > 0$ и падает при $\Delta c_p < 0$. При $\Delta c_p = 0$ величина ΔH не зависит от температуры.

в) Зависимость ΔS от температуры выражается уравнением (24а):

$$(\Delta S_{x.p.})_T = \Delta S_{x.p.}^0 + \Delta c_p \ln \frac{T}{298}$$

С ростом температуры ΔS растет при $\Delta c_p > 0$ и падает при $\Delta c_p < 0$. При $\Delta c_p = 0$ величина ΔS не зависит от температуры.

г) Зависимость ΔF от температуры выражается уравнением (30):

$$\Delta F_T = \Delta U_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_v dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_v}{T} dT.$$

Часто можно пренебречь двумя последними слагаемыми из-за их незначительной величины по сравнению с первыми двумя слагаемыми:

$$\Delta F_T \approx \Delta U_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0$$

Приближенно можно заключить, что с ростом температуры ΔF растет при $\Delta S < 0$ и падает при $\Delta S > 0$. При $\Delta S = 0$ величина ΔF не зависит от температуры.

д) Зависимость ΔG от температуры выражается уравнением (29а):

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT.$$

Часто можно пренебречь двумя последними слагаемыми из-за их меньшей величины по сравнению с первыми двумя слагаемыми:

$$\Delta G_T \approx \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$$

Приближенно можно заключить, что с ростом температуры ΔG растет при $\Delta S < 0$ и падает при $\Delta S > 0$. При $\Delta S = 0$ величина ΔG не зависит от температуры.

Химический потенциал.

Рассмотрим системы, в которых изменяются количества веществ. Эти изменения могут происходить в результате химических реакций или фазовых переходов. При этом изменяются значения термодинамических потенциалов U , H , F , G системы.

Для характеристики способности веществ к химическим превращениям (или фазовым переходам) используется *химический потенциал* μ . Водится он как частная производная термодинамических потенциалов по числу молей. В зависимости от условий осуществления процесса химический потенциал i -ого компонента выражается через соответствующий термодинамический потенциал G_i , F_i , H_i или U_i . Так, при постоянных температуре, давлении и количестве молей всех компонентов, кроме i -ого, химический потенциал i -ого компонента равен частной производной энергии Гиббса по числу молей i -ого компонента.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{p, T, \text{все-компоненты, кроме } i\text{-ого}} \quad (31)$$

Аналогичным же образом вводятся химические потенциалы при других условиях:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F_i}{\partial n_i} \right)_{V, T, \text{все-компоненты, кроме } i\text{-ого}} \quad (32)$$

$$m_i = \left(\frac{\partial H_i}{\partial n_i} \right)_{p, S, \text{все компоненты, кроме } i\text{-ого}} \quad (33)$$

$$m_i = \left(\frac{\partial U_i}{\partial v_i} \right)_{V, S, \text{все компоненты, кроме } i\text{-ого}} \quad (34)$$

Изменение термодинамического потенциала (например, G) при изменении количества только i -ого компонента равно:

$$dG_i = m_i dn_i \quad (35)$$

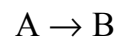
Обычно в системе при химических реакциях изменяется концентрация нескольких компонентов или идет изменение количества компонентов в нескольких фазах. Поэтому общее изменение термодинамического потенциала в системе dG равно:

$$dG = \sum_i m_i dn_i \quad (36)$$

Для самопроизвольного процесса

$$dG = \sum_i m_i dn_i < 0 \quad (37)$$

Если в системе, в которой происходит химическая реакция,



имеется только 2 компонента только A и B , то для самопроизвольного процесса можно записать:

$$dG = m_B dn_B + m_A dn_A < 0$$

Т.к. в данном случае $dn_B = -dn_A$, то

$$dG = (m_B - m_A)dn < 0$$

В этом случае химический потенциал исходного вещества А больше, чем химический потенциал продукта В.

При равновесии должно соблюдаться соотношение

$$dG = \sum_i m_i dn_i = 0 \tag{38}$$

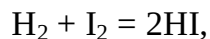
ПОНЯТИЕ О ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЯХ

Рассматриваемые в химии системы могут быть гомогенными или гетерогенными. Система является *гомогенной*, если каждый ее параметр имеет во всех частях системы одинаковое значение или является непрерывной функцией геометрических координат. Последнее наблюдается, если система находится в поле действия каких-либо сил или не пришла в состояние равновесия. *Фаза* - гомогенная часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела. Системы, состоящие из нескольких фаз, называются *гетерогенными*. *Фазовые переходы* - процессы перехода компонентов из одной фазы в другую.

Правило фаз Гиббса

Компонент - содержащееся в системе химически однородное вещество, которое может быть выделено из системы и может существовать в изолированном виде длительное время. Так, для водного раствора хлористого натрия компонентами являются вода и хлористый натрий. Ионы натрия или хлора не могут быть рассмотрены как компоненты - ни те, ни другие не могут существовать как отдельные вещества.

Количество независимых компонентов (k_n) - наименьшее число компонентов системы, достаточное для образования всех ее фаз. Количество независимых компонентов (k_n) связано с общим количеством компонентов ($k_{общ}$): $k_n = k_{общ} -$ число уравнений, связывающих компоненты. Например, для системы, в которой идет химическая реакция



$$k_{общ} = 3,$$

а число уравнений, связывающих компоненты, равно 1,

$$k_n = 3 - 1 = 2$$

Количество степеней свободы (C) - число интенсивных термодинамических параметров состояния (температура, давление, концентрация), которые можно изменять независимо друг от друга, не изменяя природы и числа фаз, находящихся в равновесии.

ПРАВИЛО ФАЗ: Число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только температура и давление, равно числу независимых компонентов (k_n), минус число фаз (Φ) плюс 2:

$$C = k_n - \Phi + 2 \quad (39)$$

Правило показывает, что число степеней свободы возрастает с увеличением числа компонентов и уменьшается с увеличением числа фаз.

Правило фаз выводится из условий термического, механического и химического равновесий. Первые два условия означают равенство температур и давлений во всех равновесных фазах, третье - равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах.

Цифра 2 в данном соотношении появилась вследствие принятого нами допущения, что из внешних факторов только два (температура и давление) могут влиять на равновесие в системе. Однако возможны системы, в которых на равновесие могут оказывать влияние и другие внешние факторы (например, электрические и магнитные поля, поле тяготения). В этих случаях в это соотношение вместо цифры 2 войдет соответственно иное число внешних факторов.

Пример: Определить наибольшее число фаз, которые могут находиться в равновесии в системе, состоящей из воды и хлористого натрия.

Решение: В этой системе компонентов (k) равно 2. Следовательно, $C = 4 - \Phi$. Наибольшее число фаз отвечает наименьшему числу степеней свободы. Так как число степеней свободы не может быть отрицательным, то наименьшее значение C равно нулю. Следовательно, наибольшее число фаз равно 4. Этому условию заданная система удовлетворяет, когда раствор хлористого натрия в воде находится в равновесии одновременно со льдом, твердой солью и водяным паром. В таком состоянии система безвариантна (инвариантна), т.е. это состояние достигается только при строго определенных температуре, давлении и концентрации раствора.

Однокомпонентные системы

При $k_n = 1$ уравнение правила фаз примет вид:

$$C = 3 - \Phi,$$

Если в равновесии 1 фаза, то $C = 2$, говорят, что система *бивариантна*;

2 фазы $C = 1$, система *моновариантна*;

3 фазы $C = 0$, система *инвариантна*.

Диаграмма, выражающая зависимость состояния системы от внешних условий или от состава системы, называется *фазовой диаграммой*. Соотношение между давлением (p), температурой (T) и объемом (V) фазы можно представить трехмерной фазовой диаграммой. Каждая точка (ее называют *фигуративной точкой*) на такой диаграмме изображает некоторое равновесное состояние. Обычно удобнее работать с сечениями этой диаграммы плоскостью $p - T$ (при $V = \text{const}$) или плоскостью $p - V$ (при $T = \text{const}$). Разберем более детально случай сечения плоскостью $p - T$ (при $V = \text{const}$).

Рассмотрим в качестве примера фазовую диаграмму однокомпонентной системы – воды (Рис.8).

Фазовая диаграмма воды

Фазовая диаграмма воды в координатах $p - T$ представлена на Рис.8. Она составлена из 3 *фазовых полей* - областей различных (p, T)-значений, при которых вода существует в виде определенной фазы - льда, жидкой воды или пара (обозначены на Рис.8 буквами Л, Ж и П, соответственно). Для этих однофазных областей число степеней свободы равно двум, равновесие бивариантно ($C = 3 - 1 = 2$). Это означает, что для описания системы необходимы *две независимые переменные* - температура и давление. Эти переменные могут изменяться в данных областях независимо, и при этом не произойдет изменения вида и числа фаз.

Фазовые поля разделены 3-мя граничными кривыми.

Кривая АВ - кривая испарения, выражает зависимость *давления пара жидкой воды от температуры* (или, наоборот, представляет зависимость температуры кипения воды от давления). Другими словами, эта линия отвечает *двухфазному* равновесию жидкая вода-пар, и число степеней свободы, рассчитанное по правилу фаз, составляет $C = 3 - 2 = 1$. Такое равновесие *моновариантно*. Это означает, что для полного описания системы достаточно определить только *одну переменную* - либо температуру, либо давление. Вторая переменная является зависимой, она задается формой кривой АВ. Таким образом, для данной температуры существует только одно равновесное давление или для данного давления пара - только одна равновесная температура.

При давлениях и температурах, соответствующих точкам ниже линии АВ, жидкость будет полностью испаряться, и эта область является областью пара.

При давлениях и температурах, соответствующих точкам выше линии АВ, пар полностью сконденсирован в жидкость ($C = 2$). Верхний предел кривой испарения АВ находится в точке В, которая называется *критической точкой* (для воды 374°C и 218 атм). Выше этой температуры фазы жидкости и пара становятся неразличимыми (исчезает четкая межфазная граница жидкость/пар), поэтому $\Phi=1$.

Линия АС - эта кривая возгонки льда (иногда ее называют линией сублимации), отражающая зависимость *давления водяного пара надо льдом от температуры*. Эта линия соответствует *моновариантному* равновесию лед-пар ($C=1$). Выше линии АС лежит область льда, ниже - область пара.

Линия АД -кривая плавления, выражает зависимость *температуры плавления льда от давления* и соответствует *моновариантному* равновесию лед-жидкая вода. Для большинства веществ линия АД отклоняется от вертикали вправо, но поведение воды аномально: *жидкая вода занимает меньший объем, чем лед*. На основании принципа Ле Шателье можно предсказать, что повышение давления будет вызывать сдвиг равновесия в сторону образования жидкости, т.е. точка замерзания будет понижаться.

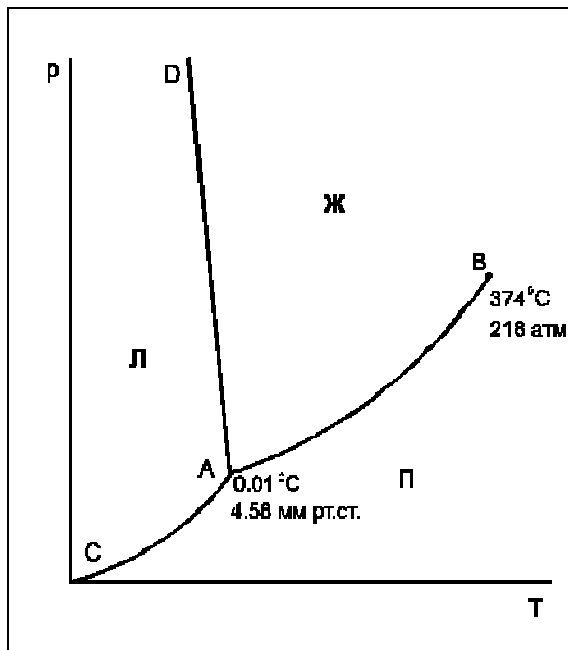


Рис.8. Фазовая диаграмма воды

Исследования, проведенные Бриджменом для определения хода кривой плавления льда при высоких давлениях, показали, что существует *семь различных кристаллических модификаций льда*, каждая из которых, за исключением первой, *плотнее воды*. Таким образом, верхний предел линии AD - точка D, где в равновесии находятся лед I (обычный лед), лед III и жидкая вода. Эта точка находится при -22°C и 2450 атм.

Тройная точка воды (точка, отражающая равновесие трех фаз - жидкости, льда и пара) в отсутствии воздуха находится при $0,0100^{\circ}\text{C}$ и 4,58 мм рт.ст. Число степеней свободы $C=3-3=0$ и такое равновесие называют *инвариантным*. При изменении любого параметра система перестает быть трехфазной.

В присутствии воздуха три фазы находятся в равновесии при 760 мм рт.ст. и при 0°C . Понижение температуры тройной точки на воздухе вызвано следующими причинами:

1. растворимостью воздуха в жидкой воде при 1 атм, что приводит к снижению тройной точки на $0,0024^{\circ}\text{C}$;
2. увеличением давления от 4,58 мм рт.ст. до 1 атм, которое снижает тройную точку еще на 0.0075°C .

Фазовая диаграмма серы

Кристаллическая сера существует в виде двух модификаций – *ромбической* (S_R) и *моноклинной* (S_M). Поэтому возможно существование четырех фаз: ромбической, моноклинной, жидкой и газообразной (Рис.9).

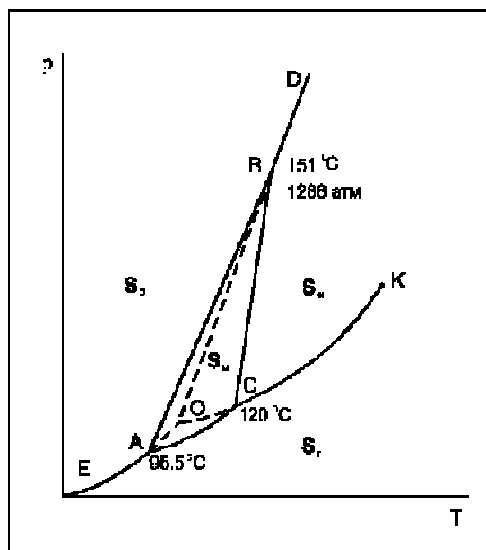


Рис.9. Фазовая диаграмма серы

Сплошные линии ограничивают четыре области: пара, жидкости и двух кристаллических модификаций. Сами линии отвечают моновариантным равновесиям двух соответствующих фаз. Заметьте, что линия равновесия моноклинная сера - расплав *отклонена от вертикали вправо* (сравните с фазовой диаграммой воды). Это означает, что при кристаллизации серы из расплава происходит *уменьшение объема*. В точках А, В и С в равновесии сосуществуют 3 фазы (точка А – ромбическая, моноклинная и пар, точка В – ромбическая, моноклинная и жидкость, точка С – моноклинная, жидкость и пар). Легко заметить, что есть еще одна точка О, в которой существует равновесие трех фаз – перегретой ромбической серы, переохлажденной жидкой серы и пара, пересыщенного относительно пара, равновесного с моноклинной серой. Эти три фазы образуют *метастабильную систему*, т.е. систему, находящуюся в состоянии *относительной устойчивости*. Кинетика превращения метастабильных фаз в термодинамически стабильную модификацию крайне медленна, однако при длительной выдержке или внесении кристаллов-затравок моноклинной серы все три фазы все же переходят в моноклинную серу, которая является термодинамически устойчивой в условиях, отвечающих точке О. Равновесия, которым со-

ответствуют кривые ОА, ОВ и ОС (кривые возгонки, плавления и испарения соответственно), являются метастабильными.

Уравнение Клаузиуса – Клапейрона

Движение вдоль линий двухфазного равновесия на фазовой диаграмме ($C=1$) означает согласованное изменение давления и температуры, т.е. $p = f(T)$. Общий вид такой функции для однокомпонентных систем был установлен Клапейроном.

Допустим, мы имеем моновариантное равновесие вода-лед (линия AD на Рис.8). Условие равновесия будет выглядеть так: для любой точки с координатами (p, T) , принадлежащей линии AD, $m_{\text{воды}}(p, T) = m_{\text{льда}}(p, T)$. Для однокомпонентной системы $m = dG/dn$, где G - свободная энергия Гиббса, а n - число молей. Нужно выразить $DG = f(p, T)$. Формула $DG = DH - TDS$ для этой цели не годится, т.к. выведена для $p, T = \text{const}$. В соответствии с уравнением (27) $dG = dU + p \cdot dV + V dp - T dS - S dT$. Согласно 1-му закону термодинамики $dU = dQ - dA$, а согласно 1-ому закону термодинамики $dQ = T dS$, причем $dA = p \cdot dV$. Тогда

$$dG = V dp - S dT.$$

Очевидно, что в равновесии $dG_{\text{воды}}/dn = dG_{\text{льда}}/dn$ ($dn = dn_{\text{воды}} = dn_{\text{льда}} = \text{const}$ т.к. количество образовавшегося льда в состоянии равновесия равно количеству образовавшейся воды). Тогда $V_{\text{воды}} dp - S_{\text{воды}} dT = V_{\text{льда}} dp - S_{\text{льда}} dT$, где $V_{\text{воды}}$, $V_{\text{льда}}$ - мольные (т.е. деленные на количество молей) объемы воды и льда, $S_{\text{воды}}$, $S_{\text{льда}}$ - мольные энтропии воды и льда. Преобразуем полученное выражение в

$$(V_{\text{воды}} - V_{\text{льда}}) dp = (S_{\text{воды}} - S_{\text{льда}}) dT,$$

или:

$$dp/dT = DS_{\phi n} / DV_{\phi n}, \quad (40)$$

где $DS_{\phi n}$, $DV_{\phi n}$ - изменения молярных энтропии и объема при *фазовом переходе* (лед→вода в данном случае).

Поскольку $DS_{\phi n} = DH_{\phi n}/T_{\phi n}$, то чаще применяют следующий вид уравнения:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi n}}{T_{\phi n} \cdot \Delta V_{\phi n}} \quad (41)$$

где $DH_{\phi n}$ - изменения энтальпии при фазовом переходе,

$DV_{\phi n}$ - изменение молярного объема при переходе,

$T_{\phi n}$ - температура при которой происходит переход.

Уравнение Клапейрона позволяет, в частности, ответить на следующий вопрос: *какова зависимость температуры фазового перехода от давления?* Давление может быть внешним или создаваться за счет испарения вещества.

Пример:. Известно, что лед имеет больший молярный объем, чем жидкая вода. Тогда при замерзании воды $DV_{\phi n} = V_{\text{льда}} - V_{\text{воды}} > 0$, в то же время $DH_{\phi n} = DH_{\text{крист}} < 0$, поскольку кристаллизация всегда сопровождается выделением теплоты. Следовательно, $DH_{\phi n} / (T DV_{\phi n}) < 0$ и, согласно уравнению Клапейрона, производная $dp/dT < 0$. Это означает, что линия моновариантного равновесия лед-вода на фазовой диаграмме воды должна образовывать тупой угол с осью температур.

Клаузиус упростил уравнение Клапейрона в случае *испарения* и *возгонки*, предположив, что:

- пар подчиняется закону идеального газа,
- молярный объем жидкости $V_{\text{ж}}$ (или $V_{\text{тв}}$) $\ll V_{\text{пара}}$.

Подставим $V_{\phi n} \approx V_{\text{пара}} = RT/p$ (из уравнения Менделеева-Клапейрона) в уравнение Клапейрона:

$$dp/dT = (p DH_{\text{исп}}) / (R T^2),$$

Разделяя переменные, получим:

$$dp/p = (DH_{\text{исп}}/R) (dT/T^2) \quad (42)$$

Это уравнение можно проинтегрировать, если известна зависимость $DH_{исп}$ от T . Для небольшого температурного интервала можно принять $DH_{исп}$ постоянной, тогда,

$$\ln p = - (DH_{исп}/RT) + C, \quad (43)$$

где C - константа интегрирования.

Зависимость $\ln p$ от $1/T$ должна давать прямую, по наклону которой можно рассчитать теплоту испарения $DH_{исп}$.

Проинтегрируем левую часть уравнения (42) в пределах от p_1 до p_2 , а правую - от T_1 до T_2 (т.е. от одной точки (p_1, T_1) , лежащей на линии равновесия жидкость-пар, до другой - (p_2, T_2)):

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{исп}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

Результат интегрирования запишем в виде:

$$\ln p_2 - \ln p_1 = \frac{\Delta H_{исп}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (44)$$

называемым иногда *уравнением Клаузиуса-Клапейрона*. Оно может быть использовано для расчета теплоты испарения или возгонки, если известны значения давлений пара при двух различных температурах.

Энтропия испарения

Мольная энтропия испарения $DS_{исп} = DH_{исп}/T_{кип}$ равна разности $S_{пара} - S_{жидк}$. Поскольку $S_{пара} \gg S_{жидк}$, то можно полагать $DS_{исп} \approx S_{пара}$. Следующее допущение состоит в том, что пар считают идеальным газом. Отсюда вытекает приблизительное постоянство мольной энтропии испарения жидкости при температуре кипения, называемое правилом Трутона.

Правило Трутона: Мольная энтропия испарения любой жидкости составляет величину порядка 88 Дж/(моль·К).

Если при испарении разных жидкостей не происходит ассоциации или диссоциации молекул, то энтропия испарения будет приблизительно одинакова. Для соединений, образующих водородные связи (вода, спирты), энтропия испарения больше 88 Дж/(моль·К). Правило Трутона позволяет определить энтальпию испарения жидкости по известной температуре кипения, а затем по уравнению Клаузиуса-Клапейрона определить положение линии моновариантного равновесия жидкость-пар на фазовой диаграмме.

Задача. Оцените давление пара над диэтиловым эфиром при 298К зная его температуру кипения (308.6К).

Решение: Согласно правилу Трутона $DS_{\text{исп}} = 88 \text{ Дж/(моль·К)}$, с другой стороны $DS_{\text{исп}} = DH_{\text{исп}}/T_{\text{кип}}$; отсюда $DH_{\text{исп}} = 88 \cdot 308,6 = 27.16 \text{ кДж/моль}$ (по справочнику $DH_{\text{исп}} = 26.6 \text{ кДж/моль}$).

Применим уравнение Клаузиуса-Клапейрона (44), учитывая, что при кипении ($T=308.6\text{К}$) давление паров эфира $p = 1 \text{ атм.}$ Тогда имеем

$\ln p - \ln 1 = 27.16 \cdot 10^3 / 8.31 (1/308.6 - 1/T)$, или $\ln p = -3268/T + 10.59$ (и это является уравнением линии моновариантного равновесия (жидкость) $\rightleftharpoons$ (пар) на фазовой диаграмме эфира). Отсюда, при $T=298\text{К}$ (25°C), $p=0.25 \text{ атм.}$

Энтропия плавления не так постоянна для разных веществ, как энтропия испарения. Это связано с тем, что беспорядок (мерой которого является энтропия) возрастает при переходе от твердого к жидкому состоянию не столь сильно, как при переходе в газообразное состояние.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Термодинамическим равновесием называется такое состояние системы, характеристики которого (температура, давление, объем, концентрации) не изменяется во времени при постоянстве внешних условий. *Химическое равновесие* – частный случай термодинамического равновесия. При химическом равновесии *концентрации всех реагирующих веществ не меняются во времени.*

Необходимо отметить, что химическое равновесие является *динамическим*, т.е. соответствует одновременному протеканию процесса в противоположных направлениях. При этом *скорость прямой и обратной реакций равны.*

Химическое равновесие является *подвижным* – всякое бесконечно малое внешнее воздействие на равновесную систему вызывает бесконечно малое изменение состояния системы; по прекращении внешнего воздействия система возвращается в исходное состояние.

Ещё одним важным свойством химического равновесия является то, что система может самопроизвольно прийти в состояние равновесия *с двух противоположных сторон.* Иначе говоря, любое неравновесное состояние является менее устойчивым, и переход в него из состояния равновесия всегда связан с необходимостью затраты работы извне.

Известно, что протекание самопроизвольного процесса в закрытой системе сопровождается уменьшением свободной энергии ($dG < 0$, $dF < 0$). Очевидно, что рано или поздно система достигнет минимума свободной энергии. Условием минимума некоторой функции является равенство нулю ее первой производной и положительный знак второй производной. Таким же образом условием термодинамического равновесия в закрытой системе является минимальное значение соответствующего термодинамического потенциала:

Изобарно-изотермические условия ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$):

$$\Delta G = 0 \quad dG = 0, \quad d^2G > 0$$

Изохорно-изотермические условия ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$):

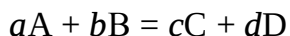
$$\Delta F = 0 \quad dF = 0, \quad d^2F > 0$$

Состояние системы с минимальной свободной энергией есть состояние термодинамического равновесия.

Известно, что $DG = DH - TDS$, т.е. DG определяется двумя составляющими - тепловым эффектом DH и энтропийным фактором TDS . Первый фактор отражает повышение устойчивости системы при уменьшении ее внутренней энергии; он проявляется в тенденции к большей агрегации вещества, укрупнению его частиц и т.п. Второй фактор (энтропийный) отражает тенденцию к усилению различных процессов диссоциации на более простые частицы под действием их теплового движения. Оба эти фактора действуют в противоположных направлениях, и общее течение реакции определяется преобладанием одного из них. Процесс идет, пока не будет достигнуто состояние, при котором их влияния становятся равными по величине, что отвечает состоянию равновесия. Т.к. изменение энтропии входит в уравнение в составе произведения с температурой, то при прочих равных условиях повышение температуры усиливает влияние энтропийного фактора.

Закон действия масс. Константы равновесия

Количественной характеристикой химического равновесия является константа равновесия, которая может быть выражена через равновесные концентрации C_i , парциальные давления p_i или мольные доли X_i реагирующих веществ. Для некоторой реакции



соответствующие константы равновесия выражаются следующим образом:

$$K_C = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \quad (45)$$

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \quad (46)$$

$$K_X = \frac{X_C^c X_D^d}{X_A^a X_B^b} \quad (47)$$

На основании уравнения состояния идеального газа, записанного в виде соотношения $p_i = C_i RT$, (где $C_i = n_i/V$), и закона Дальтона для идеальной газовой смеси, выраженного уравнением $p = \sum p_i$, можно вывести соотношения между парциальным давлением p_i , молярной концентрацией C_i и мольной долей X_i i -го компонента:

$$p_i = C_i RT = X_i p = \frac{n_i}{\sum n_i} p$$

Отсюда получаем соотношение между K_C , K_p и K_X :

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n} = K_X p^{\Delta n}$$

Здесь Δn – изменение числа молей газообразных веществ в реакции:

$$\Delta n = -\nu_1 - \nu_2 - \dots + \nu'_1 + \nu'_2 + \dots$$

Для реакции, приведенной выше, $\Delta n = c + d - a - b$

Приведенные выше соотношения (45)-(47) относятся только к идеальным системам. Для реальных систем используют фугитивности f и активности a , которые являются функциями давления p и концентрации C соответственно. В состоянии равновесия эти функции точно так же связаны в выражении для соответствующих констант равновесия - K_f и K_a :

$$K_f = \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b}$$

$$K_a = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

Константы равновесия зависят только от природы реагирующих веществ и температуры. Они не зависят от равновесных концентраций (давлений, фугитивностей, активностей), т.е. тех величин, через которые они выражаются.

Чтобы понимать это утверждение, надо помнить, что химическое равновесие характеризуется динамичностью, а константа равновесия представляет собой *отношение равновесных* концентраций. Так, при изменении концентрации одного из компонентов реакции, система выводится из состояния равновесия и запускается химическая реакция, включающая все компоненты этой реакции. Система начинает стремиться к новым равновесным концентрациям, т.е. к новому равновесию, описываемому при данной температуре этой же константой равновесия.

Константы равновесия описывают важное свойство химических процессов – стремление к определенному соотношению концентраций и поддержание этого соотношения при постоянной температуре. Огромную роль это свойство играет в сложных системах, таких как экологические системы или живые организмы. Эти объекты можно рассматривать как сложные системы сопряженных реакций, каждая из которых характеризуется определенной константой равновесия. При попадании дополнительного количества какого-либо вещества, система оказывается выведенной из состояния равновесия, при этом вся система сопряженных реакций начинает изменяться в направлении нового состояния равновесия, с новым набором равновесных концентраций, и при этом каждая сопряженных реакций описывается все той же, характерной для нее константой равновесия. Благодаря способности поддерживать равновесия сложные системы характеризуются значительной устойчивостью. В частности, экологические системы могут выдерживать присутствие значительного количества токсичных веществ и запускать реакции, которые нейтрализуют воздействие этих веществ. Вместе с тем, у любой сложной системы имеется предел устойчивости, т.е. та минимальная концентрация токсичного вещества, выше которой система уже не может восстановить равновесие в сопряженных реакциях. Это приводит к разрушению сложной системы.

Выражение для константы равновесия элементарной обратимой реакции может быть выведено из кинетических представлений. Скорость прямой реакции w_1 в любой момент времени равна:

$$w_1 = k_1 C_A^a C_B^b$$

Скорость обратной реакции w_2 в любой момент времени равна:

$$w_2 = k_2 C_C^c C_D^d$$

Здесь k_1 и k_2 – константы скоростей прямой и обратной реакций.

Очевидно, что через какое-то время скорости прямой и обратной реакции сравняются, после чего концентрации реагирующих веществ перестанут изменяться, т.е. установится химическое равновесие.

Исходя из равенства в состоянии равновесия скоростей прямой и обратной реакции ($w_1 = w_2$), получим:

$$k_1 C_A^a C_B^b = k_2 C_C^c C_D^d$$

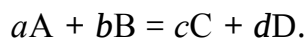
Или

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_A^c C_B^d}{C_C^a C_D^b} = K_C$$

Таким образом, константа равновесия есть отношение констант скорости прямой и обратной реакции.

Изотерма химической реакции (Уравнение Вант-Гоффа).

Рассмотрим идеальную газовую неравновесную систему, в которой идет химическая реакция:



Начальные неравновесные парциальные давления p'_A, p'_B, p'_C, p'_D отличаются от равновесных парциальных давлений без штрихового индекса p_A, p_B, p_C, p_D .

Опустим вывод уравнения изотермы химической и приведем только конечное уравнение:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln K'_p \quad (48)$$

Здесь

$$K_p = \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b}$$

$$K'_p = \frac{(p'_C)^c (p'_D)^d}{(p'_A)^a (p'_B)^b}$$

Иногда величину K'_p называют «константой неравновесия» по аналогии с константой равновесия K_p , т.к. она тоже выражается через парциальные давления, однако, неравновесные.

Введем понятие стандартных условий: пусть начальные неравновесные давления компонентов реакции равны 1 атм: $p'_A = p'_B = p'_C = p'_D = 1$ атм. В таких стандартных условиях уравнение (48) определяет стандартное изменение энергии Гиббса - ΔG^0 :

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \quad (48')$$

С учетом (48') уравнение (48) запишется в таком виде:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln K'_p \quad (48'')$$

Аналогичные выражения можно получить для K_c, K_X, K_f и K_a для гетерогенных равновесий и равновесий в растворах. Так, для $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ уравнение изотермы химической реакции запишется следующим образом:

$$\Delta F_T = \Delta F_T^0 + RT \ln K'_C = -RT \ln K_C + RT \ln K'_C$$

Здесь K'_C – «константа неравновесия», выраженная через неравновесные концентрации C' исходных веществ и продуктов:

$$K'_C = \frac{(C'_C)^c (C'_D)^d}{(C'_A)^a (C'_B)^b}$$

Чем больше $|\Delta G_T|$ или $|\Delta F_T|$, тем дальше система от равновесия.

Будем для определенности анализировать уравнение изотермы химической реакции для изобарно-изотермических условий (48).

Для состояния равновесия $\Delta G_T = 0$ и $K_p = K'_p$. Величина ΔG_T является мерой отклонения системы от равновесия.

По знаку ΔG_T в уравнении (48) можно судить о направлении химического превращения в *неравновесной* смеси реагентов и продуктов:

Если $\Delta G_T < 0$, то реакция возможна в прямом направлении от реагентов к продуктам. Это значит, что $K'_p < K_p$ и, следовательно, чтобы K'_p росло и приближалось к равновесному значению K_p , должен расти числитель, т.е. концентрации продуктов реакции.

Если $\Delta G > 0$ – реакция возможна в обратном направлении.

Отметим разный физический смысл очень близких по написанию выражений:

$$\Delta G_T < 0 \quad (a)$$

$$\Delta G_T^0 < 0 \quad (b)$$

а также

$$\Delta G_T > 0 \quad (c)$$

$$\Delta G_T^0 > 0 \quad (d)$$

Выражение (a) означает, что реакция в системе протекает в сторону образования продуктов при данной температуре и соответствующих неравновесных давлениях (концентрациях) компонент.

Выражение (б) означает, что при данной температуре константа равновесия больше единицы. При этом в стандартных условиях (при исходных неравновесных давлениях, равных единице) процесс пойдет в сторону образования продуктов. Однако, в принципе, варьируя неравновесные давления (концентрации) веществ, процесс можно направить в любую сторону.

Выражение (с) означает, что реакция в системе протекает в сторону образования исходных веществ при данной температуре и соответствующих неравновесных давлениях (концентрациях) компонент.

Выражение (в) означает, что при данной температуре константа равновесия меньше единицы. Процесс также можно направить в любую сторону, варьируя неравновесные давления (концентрации) веществ.

Дальнейший анализ уравнения изотермы химической реакции позволяет сделать некоторые выводы:

1) Так как ΔG_T зависят от неравновесных давлений (концентраций), то можно всегда подобрать такую смесь, чтобы реакция прошла в нужном направлении.

2) Изменить знак ΔG_T можно, изменяя температуру, так как K_p (см. следующий раздел) и, следовательно, ΔG_T^0 зависят от температуры.

3) Если в исходной неравновесной смеси все газы находятся при стандартных давлениях 1 атм, то в случае $\Delta G_T^0 < 0$ реакция пойдет в сторону образования продуктов.

4) Скорость процесса перехода к равновесию не зависит от абсолютного значения ΔG_T в большинстве случаев, а определяется кинетическими характеристиками системы.

5) Из условия $\Delta G_T^0 = 0$ и известного уравнения $\Delta G_T^0 = \Delta_T^0 - T\Delta S_T^0$, можно найти температуру $T = \Delta H_T^0 / \Delta S_T^0$, при которой в равновесии будут находиться газообразные участники реакции в стандартном состоянии (парциальные давления каждого равны 1 атм.).

Следует отметить, что знак «⁰» в уравнениях (48'-48'') не указывает на стандартную температуру (а только на равенство единице неравновесных парциальных давлений), и данные уравнения применяются для всех температур.

Зависимость константы равновесия от температуры.

Изобара и изохора химической реакции

Для получения зависимости константы равновесия K_p от температуры используем уравнение Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p T \quad (49)$$

Это уравнение отличается от известного уравнения для $DG = DH - TDS$ тем, что изменение энтропии DS в нем задано в неявном виде.

Учитывая то, что K'_p в уравнении изотермы Вант-Гоффа (48) не зависит от температуры (т.к. парциальные неравновесные давления участников реакции имеют определенные фиксированные значения), получим в результате дифференцирования этого уравнения:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -R \ln K_p - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p + R \ln K'_p$$

Подставим в уравнение (49) это выражение, а также уравнение изотермы Вант-Гоффа (48). После сокращения получим:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (50)$$

Это уравнение называется *изобарой химической реакции*.

Аналогично получаем уравнение *изохоры химической реакции*:

$$\left(\frac{\partial \ln K_C}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (51)$$

Из этих уравнений видно, что, если тепловой эффект реакции имеет отрицательное значение ($DH < 0$ или $DU < 0$), то величина константы равновесия с ростом температуры уменьшается, и равновесие смещается в сторону исходных веществ. Если $\Delta H > 0$ (или $DU > 0$), то константа равновесия растет с увеличением температуры, и равновесие смещается в сторону продуктов реакции. При $DH = 0$ (или $DU = 0$), величина константы равновесия не зависит от температуры. Эти же закономерности следуют из эмпирического принципа Ле-Шателье.

Разделяя переменные в уравнениях (50) и (51) и интегрируя при $\Delta H = \text{const}$ (или $\Delta U = \text{const}$), получаем:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + B$$

и

$$\ln K_C = -\frac{\Delta U}{RT} + B'$$

Из этих уравнений видно, что если тепловой эффект не зависит от температуры, то график зависимости, например, $\ln K_p$ от $1/T$ представляет собой прямую линию. Если известны константы равновесия для нескольких температур, то, построив график в координатах $\ln K_p = f(1/T)$, можно определить константу интегрирования и тепловой эффект реакции. Для более точных расчетов нужно учитывать, что тепловой эффект химической реакции тоже зависит от T .

Если проинтегрировать уравнения (50) и (51) с учетом граничных температур T_1 и T_2 при постоянных величинах тепловых эффектов, получим выражения, которые можно использовать для оценки K_p (или K_C) при любых температурах.

$$\ln \frac{K_{p,1}}{K_{p,2}} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

$$\ln \frac{K_{C,1}}{K_{C,2}} = \frac{\Delta U}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

В таких расчётах надо знать ΔH (или ΔU) и значение K_p (или K_C) при одной температуре.

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

Существование абсолютно чистых веществ невозможно – всякое вещество обязательно содержит примеси, или, иными словами, всякая гомогенная система многокомпонентна.

Раствор – гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов, состав которой может непрерывно изменяться в некоторых пределах без скачкообразного изменения её свойств.

Раствор может иметь любое агрегатное состояние; соответственно их разделяют на твердые, жидкие и газообразные (последние обычно называют газовыми смесями). Обычно компоненты раствора разделяют на растворитель и растворенное вещество. Как правило, растворителем считают компонент, присутствующий в растворе в преобладающем количестве. Если одним из компонентов раствора является жидкое в чистом виде вещество, а остальными – твердые вещества либо газы, то растворителем считают жидкость. С термодинамической точки зрения это деление компонентов раствора не имеет принципиального значения и носит условный характер.

Одной из важнейших характеристик раствора является его состав, описываемый с помощью понятия *концентрация раствора*. Ниже даются определения наиболее распространенных способов выражения концентрации и формулы для пересчета одних концентраций в другие. Индексы А и В относятся соответственно к растворителю и растворенному веществу.

Молярная концентрация C – число молей ν_B растворенного вещества в одном литре раствора.

Нормальная концентрация N – число эквивалентов растворенного вещества в одном литре раствора.

Моляльная концентрация m – число молей ν_B растворенного вещества в одном килограмме растворителя.

Процентная концентрация ω – число граммов растворенного вещества в 100 граммах раствора.

Мольная доля X – отношение числа молей данного компонента к общему числу молей всех компонентов в системе.

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (52)$$

Образование растворов. Растворимость

Концентрация компонента в растворе может изменяться от нуля до некоторого максимального значения, называемого растворимостью компонента. *Растворимость* – концентрация компонента в насыщенном растворе. *Насыщенный раствор* – раствор, находящийся в равновесии с растворенным веществом. Величина растворимости характеризует равновесие между двумя фазами, поэтому на неё влияют все факторы, смещающие это равновесие.

Образование раствора является сложным физико-химическим процессом. Процесс растворения всегда сопровождается увеличением энтропии системы; при образовании растворов часто имеет место выделение либо поглощение теплоты. Теория растворов объясняет все эти явления.

Исторически сложились два подхода к образованию растворов – физическая теория, основы которой были заложены в XIX веке, и химическая, одним из основоположников которой был Д.И. Менделеев. *Физическая теория* растворов рассматривает процесс растворения как распределение частиц растворенного вещества между частицами растворителя, предполагая отсутствие какого-либо взаимодействия между ними. Единственной движущей силой такого процесса является увеличение энтропии системы ΔS ; какие-либо тепловые или объемные эффекты при растворении отсутствуют ($\Delta H = 0$, $\Delta V = 0$; такие растворы принято называть идеальными). *Химическая теория* рассматривает процесс растворения как образование смеси неустойчивых химических соединений переменного состава, сопровождающееся тепловым эффектом и изменением объема системы, что часто приводит к резкому изменению свойств растворенного вещества. Так, растворение бесцветного сульфата меди CuSO_4 в воде приводит к образованию окрашенного раствора, из которого выделяется не CuSO_4 , а голубой кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Современная термодинамика растворов основана на синтезе этих двух подходов.

В общем случае при растворении происходит изменение свойств и растворителя, и растворенного вещества, что обусловлено взаимодействием частиц

между собой по различным типам взаимодействия: Ван-дер-Ваальсового (во всех случаях), ион-дипольного (в растворах электролитов в полярных растворителях), специфических взаимодействий (образование водородных или донорно-акцепторных связей). Учет всех этих взаимодействий представляет собой очень сложную задачу. Очевидно, что чем больше концентрация раствора, тем интенсивнее взаимодействие частиц, тем сложнее структура раствора. Поэтому количественная теория разработана только для *идеальных растворов, в которых энергия взаимодействия разнородных частиц E_{A-B} близка к энергиям взаимодействия одинаковых частиц E_{A-A} и E_{B-B}* . К идеальным растворам можно отнести газовые растворы и растворы неполярных жидкостей. Кроме того, идеальными можно считать также бесконечно разбавленные растворы, в которых можно пренебречь взаимодействием частиц растворителя и растворенного вещества между собой.

Растворимость газов в газах

Газообразное состояние вещества характеризуется слабым взаимодействием между частицами и большими расстояниями между ними. Поэтому газы смешиваются в любых соотношениях. (При очень высоких давлениях, когда плотность газов приближается к плотности жидкостей, может наблюдаться ограниченная растворимость.) Газовые смеси описываются законом Дальтона: *Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений всех входящих в неё газов.*

$$P_{\text{общ}} = \sum p_i = \frac{RT}{V} \sum n_i$$

$$p_i = \frac{P_{\text{общ}} n_i}{\sum n_i}$$

Растворимость газов в жидкостях

Растворимость газов в жидкостях зависит от ряда факторов: природы газа и жидкости, давления, температуры, концентрации растворенных в жидкости веществ (особенно сильно влияет на растворимость газов концентрация электролитов).

Наибольшее влияние на растворимость газов в жидкостях оказывает природа веществ. Так, в 1 литре воды при $t = 18^{\circ}\text{C}$ и $p = 1$ атм. растворяется 0.017 л азота, 748.8 л аммиака или 427.8 л хлороводорода. Аномально высокая растворимость газов в жидкостях обычно обуславливается их специфическим взаимодействием с растворителем – образованием химического соединения (для аммиака) или диссоциацией в растворе на ионы (для хлороводорода). Газы, молекулы которых неполярны, растворяются, как правило, лучше в неполярных жидкостях – и наоборот. Зависимость растворимости газов от давления выражается законом Генри: *Растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его давлению над жидкостью.*

$$C_i = kp_i$$

Здесь C_i – концентрация i -ого газа в жидкости, k – коэффициент пропорциональности (коэффициент Генри), зависящий от природы газа, жидкости и т.д.

Растворимость смеси идеальных газов подчиняется *закону Дальтона: Растворимость отдельных компонентов газовой смеси пропорциональна их парциальному давлению и практически не зависит от присутствия других газовых компонентов.*

Законы Генри и Дальтона справедливы только для разбавленных растворов при малых давлениях, когда газы можно считать идеальными. Газы, способные к специфическому взаимодействию с растворителем, данному закону не подчиняются.

Растворимость газов в жидкостях существенно зависит от температуры; количественно данная зависимость определяется уравнением Клапейрона – Клаузиуса:

$$\frac{X_1}{X_2} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Здесь X – мольная доля газа в растворе, DH – тепловой эффект растворения 1 моля газа в его насыщенном растворе.

Как правило, при растворении газа в жидкости выделяется теплота ($DH < 0$), поэтому с повышением температуры растворимость уменьшается.

Растворимость газов в жидкости сильно зависит от концентрации других растворенных веществ. Зависимость растворимости газов от концентрации электролитов в жидкости выражается *уравнением Сеченова*:

$$\lg \frac{X_0}{X} = k C$$

Здесь X и X_0 – растворимость газа в чистом растворителе и растворе электролита с концентрацией C .

Взаимная растворимость жидкостей

В зависимости от природы, жидкости могут смешиваться в любых соотношениях (в этом случае говорят о неограниченной взаимной растворимости), могут быть практически нерастворимыми друг в друге, либо обладать ограниченной растворимостью. Рассмотрим последний случай на примере системы анилин – вода. Если смешать примерно равные количества воды и анилина, система будет состоять из двух жидких слоев; верхний слой – раствор анилина в воде, нижний – раствор воды в анилине. Для каждой температуры оба раствора имеют строго определенный равновесный состав, не зависящий от количества каждого из компонентов.

Зависимость концентрации растворов от температуры принято изображать графически с помощью диаграммы взаимной растворимости. Эта диаграмма для системы анилин-вода приведена на Рис.10. Область под кривой – это область расслаивания жидкостей. Повышение температуры приводит к увеличению концентрации каждого из растворов (увеличению взаимной растворимости), и при некоторой температуре, называемой критической температурой расслоения ($T_{кр}$ на Рис.10), взаимная растворимость воды и анилина становится неограниченной. Система анилин – вода относится к системам с верхней критической температурой расслоения; существуют также и системы, для которых по-

вышение температуры приводит к уменьшению взаимной растворимости компонентов.

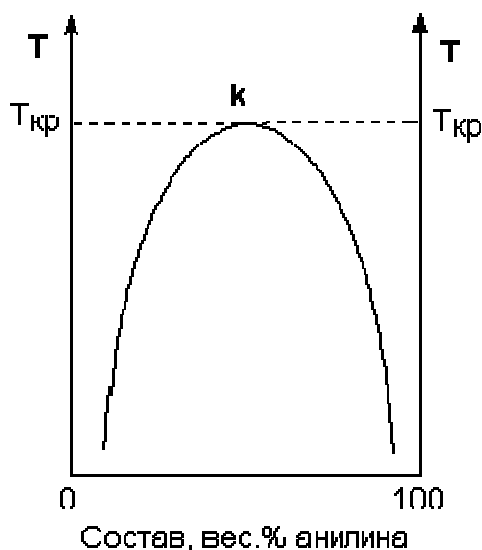


Рис. 10. Диаграмма растворимости системы анилин – вода.

Растворимость твердых веществ в жидкостях

Растворимость твердых веществ в жидкостях определяется природой веществ и, как правило, существенно зависит от температуры; сведения о растворимости твердых тел целиком основаны на опытных данных. Качественным обобщением экспериментальных данных по растворимости является принцип "подобное растворяется в подобном": полярные растворители хорошо растворяют полярные вещества и плохо – неполярные, и наоборот.

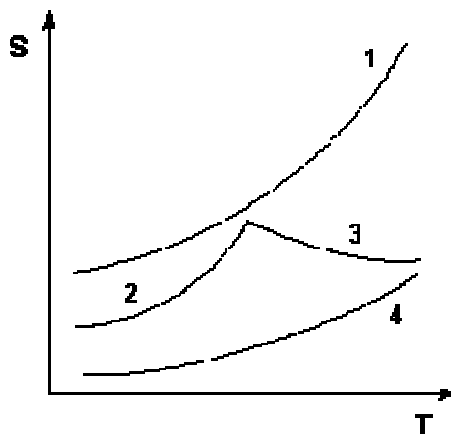


Рис. 11. Кривые растворимости некоторых солей в воде. 1 – KNO_3 , 2 – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 3 – Na_2SO_4 , 4 – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Зависимость растворимости S от температуры обычно изображают графически в виде кривых растворимости (Рис. 11). Поскольку теплота растворения твердых веществ в жидкостях может быть как положительной, так и отрицательной, растворимость при увеличении температуры может увеличиваться либо уменьшаться (согласно принципу Ле Шателье).

Связь между составом жидкого раствора и пара. Законы Коновалова

Относительное содержание компонентов в паре, как правило, отличается от их содержания в растворе – пар относительно богаче компонентом, температура кипения которого ниже. Этот факт отражен в *первом законе Коновалова*:

Насыщенный пар по сравнению с равновесным раствором обогащён тем компонентом, температура кипения которого ниже. Добавление этого компонента к жидкому раствору понижает температуру кипения раствора при некотором постоянном давлении (или, что то же самое - повышает общее давление пара над раствором).

На различии составов раствора и равновесного с ним пара основано разделение компонентов растворов с помощью перегонки. Для рассмотрения равновесия в таких системах удобно пользоваться диаграммами состояния раствор – пар в координатах температура кипения – состав или давление пара – состав.

Рассмотрим диаграммы состояния бинарного жидкого раствора, компоненты которого неограниченно растворимы друг в друге и не образуют азеотропную смесь (*системы 1-го типа*). (Об азеотропных смесях – смотри далее)

При рассмотрении процесса перегонки раствора при постоянном давлении используется диаграмма состояния в координатах температура кипения – состав, изображённая на рисунке 12.

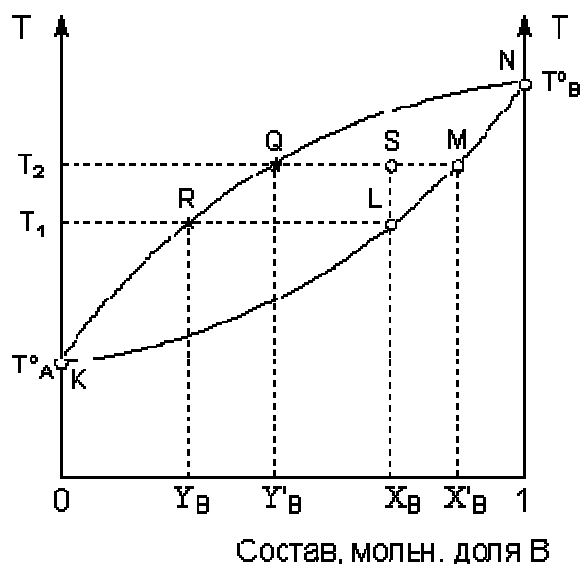


Рис. 12. Диаграмма состояния системы 1-го типа в координатах температура–состав ($p=\text{const}$)

Кривая KLMN представляет собой зависимость температуры начала кипения от состава раствора; под кривой находится область, отвечающая жидкой фазе. Кривая KRQN представляет собой зависимость температуры кипения раствора от состава пара; над кривой находится область, отвечающая газообразной фазе. Область между кривыми – область гетерогенности системы.

Как видно из диаграммы, раствор состава X_B начинает кипеть при T_1 (точка L), а находящийся с ним в равновесии пар имеет состав Y_B (точка R), т.е. пар обогащен по сравнению с жидкой фазой компонентом А, добавление которого к раствору понижает температуру начала кипения раствора. Диаграмма состояния позволяет не только определить состав равновесных фаз, но и рассчитать их относительные количества. Рассмотрим систему *общего* состава X_B , находящуюся при температуре T_2 (точка S). Равновесная жидкая фаза (точка M) будет иметь состав X'_B , а равновесный пар – состав Y'_B (точка Q). Относительные количества фаз определяются по правилу рычага: в данном случае количество жидкой фазы (в молях, поскольку состав выражен в мольных долях) будет относиться к количеству пара, как длина отрезка $|QS|$ относится к длине отрезка $|SM|$.

Таким образом, диаграмма состояния позволяет определить состав фракции, отгоняющейся из раствора состава X_B в интервале температур от T_1 до T_2 . Очевидно, что в этом случае состав фракции будет находиться между Y_B и Y'_B , т.е. отогнанная фракция будет обогащена по сравнению с исходным раствором

компонентом А. Если сконденсированный пар подвергнуть повторной перегонке, будет получена фракция, ещё более обогащённая компонентом А. В результате многократного повторения таких операций может быть получен чистый компонент А. Разделение компонентов жидкого раствора, имеющих различные температуры кипения, за счёт многократного повторения циклов испарение – конденсация называется *ректификацией*. Схематически процесс ректификации показан на рисунке 13.

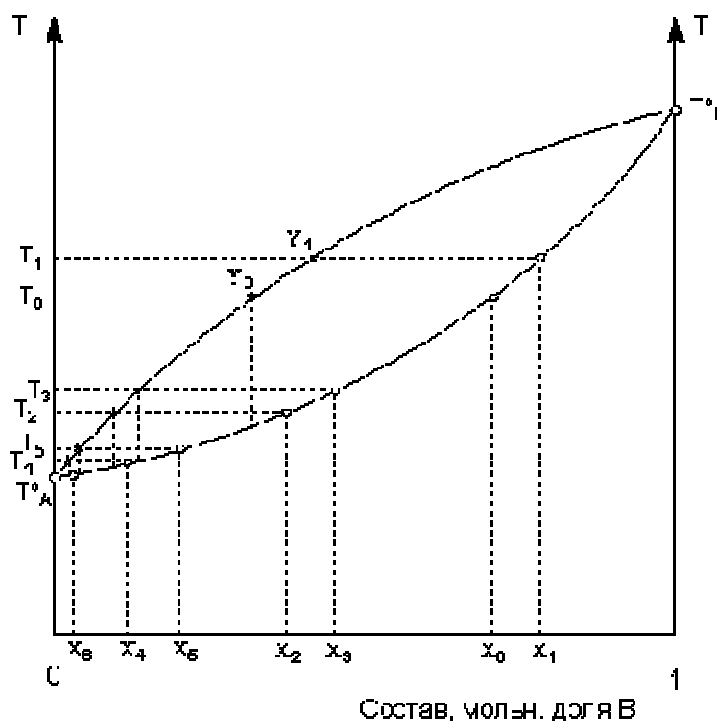


Рис. 13. Ректификация смеси летучих жидкостей.

При перегонке исходного раствора состава X_0 состав раствора непрерывно изменяется, и температура кипения повышается. При перегонке в интервале температур от T_0 до T_1 состав равновесного пара также изменяется от Y_0 до Y_1 ; его конденсацией будет получена жидкая фракция состава X_2 (состав усреднен), кипящая при температуре T_2 . Перегонкой её в интервале температур от T_2 до T_3 после конденсации пара будет получена фракция состава X_4 , кипящая при температуре T_4 . Перегоняя последнюю в интервале температур от T_4 до T_5 , получают фракцию состава X_6 . Состав и температура кипения данной фракции уже довольно близки к чистому компоненту А. Количество необходимых для полного разделения компонентов раствора циклов испарение – конденсация (число теоретических тарелок ректификационной колонны) определяется природой компонентов (прежде всего разностью их температур кипения) и желае-

мой степенью чистоты получаемого ректификата и может быть рассчитано с помощью диаграммы состояния системы.

Примеры диаграмм состояния смесей 2-го типа, характеризующихся экстремумом, показаны на рисунке 14.

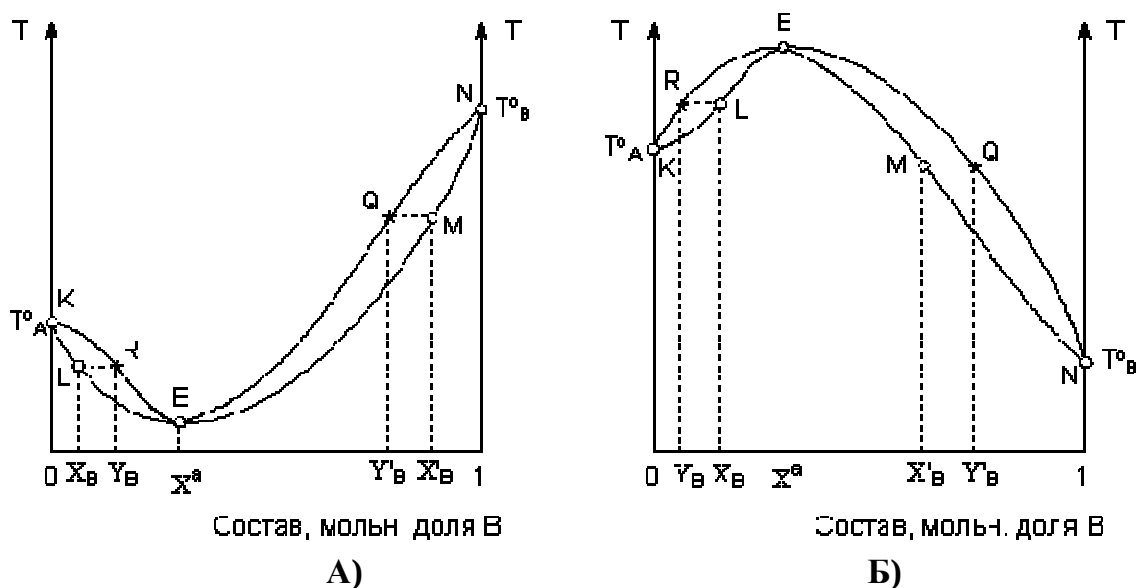


Рис.14. Диаграммы состояния раствор–пар для летучих смесей 2-го типа в координатах температура кипения – состав для систем с минимумом (А) и максимумом (Б) температуры кипения.

Смеси 2-ого типа называются *азеотропными*. Состав, соответствующий экстремумам (минимуму или максимуму) называются *составом азеотропного раствора*. В точках, соответствующих минимуму или максимуму, состав пара совпадает с составом жидкости (*второй закон Коновалова*). Температура кипения азеотропных растворов при постоянном внешнем давлении неизменна, и состав раствора при перегонке не изменяется (как у индивидуальных веществ). Диаграмму состояния системы 2-го типа в принципе можно рассматривать как совокупность диаграмм состояния двух систем первого типа, в каждой из которых в роли одного из компонентов выступает азеотропная смесь. Анализ диаграммы состояния таких систем аналогичен таковому для систем 1-го типа.

Как видно из Рис.14, полное разделение подобных систем перегонкой невозможно. При фракционной перегонке системы с минимумом температуры кипения (рис. 14-А) состав дистиллята постепенно приближается к азеотропному. Жидкий остаток при этом обогащается тем компонентом, кото-

рый в исходном растворе находился в избытке по сравнению с составом азеотропной смеси – компонентом А в области концентраций левее азеотропного состава и компонентом В в области концентраций правее азеотропного состава. В системах с максимумом температуры кипения (рис. 14-В), напротив, дистиллят обогащается компонентом, который находился в избытке по отношению к азеотропному раствору, а состав кубового остатка постепенно приближается к азеотропному.

Следует, однако, помнить, что отождествление азеотропной смеси с индивидуальным веществом является условным. При изменении внешнего давления происходит смещение экстремума на кривой зависимости температуры кипения от состава (в некоторых случаях может произойти исчезновение экстремума). Следовательно, составы азеотропных растворов для жидких смесей данных компонентов при разных давлениях различаются. Так, для системы этанол – вода мольная доля этанола в азеотропе составляет 0.895 при давлении, равном 760 мм рт. ст., и 0.996 – при 100 мм рт. ст.

Растворы неэлектролитов

Давление насыщенного пара разбавленных растворов. Закон Рауля.

Представим, что в равновесную систему жидкость А – пар А введено некоторое вещество В. При образовании раствора мольная доля растворителя X_A становится меньше единицы; равновесие в соответствии с принципом Ле Шателье смещается в сторону конденсации вещества А, т.е. в сторону уменьшения давления насыщенного пара. Очевидно, что, чем меньше мольная доля компонента А в растворе, тем меньше парциальное давление его насыщенных паров над раствором. Для растворов выполняется следующая закономерность, называемая законом Рауля: *Парциальное давление насыщенного пара компонента раствора (p_A) прямо пропорционально его мольной доле в растворе (X_A), причем, коэффициент пропорциональности равен давлению насыщенного пара над чистым компонентом (p_A^0).*

$$p_A = p_A^0 X_A \quad (53)$$

Поскольку сумма мольных долей всех компонентов раствора А и В равна единице

$$(X_A + X_B = 1),$$

то для бинарного раствора, состоящего из компонентов А и В, легко получить следующее соотношение, также являющееся формулировкой *закона Рауля*:

$$\frac{(p_A^0 - p_A)}{p_A^0} = X_B \quad (54)$$

Относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества и не зависит от природы растворенного вещества.

Растворы, для которых выполняется закон Рауля, называют *идеальными*. Идеальными при любых концентрациях являются растворы, компоненты которых близки по физическим и химическим свойствам (оптические изомеры, гомологи и т.п.) и образование которых не сопровождается объёмными и тепловыми эффектами. В этом случае силы взаимодействия между однородными и разнородными частицами примерно одинаковы, и образование раствора обусловлено лишь энтропийным фактором. Растворы, компоненты которых существенно различаются по физическим и химическим свойствам, подчиняются закону Рауля лишь в области бесконечно малых концентраций.

Давление пара идеальных и реальных растворов. Отклонения от закона Рауля

Если оба компонента бинарного (состоящего из двух компонентов) раствора летучи, то пар над раствором будет содержать оба компонента. Рассмотрим бинарный раствор, состоящий из компонентов А и В, неограниченно растворимых друг в друге. Общее давление пара, согласно закону Рауля, равно

$$P_{общ} = p_A + p_B = p_A^0 X_A + p_B^0 X_B = p_B^0 X_B + p_A^0 (1 - X_B) = p_A^0 - X_B (p_A^0 - p_B^0)$$

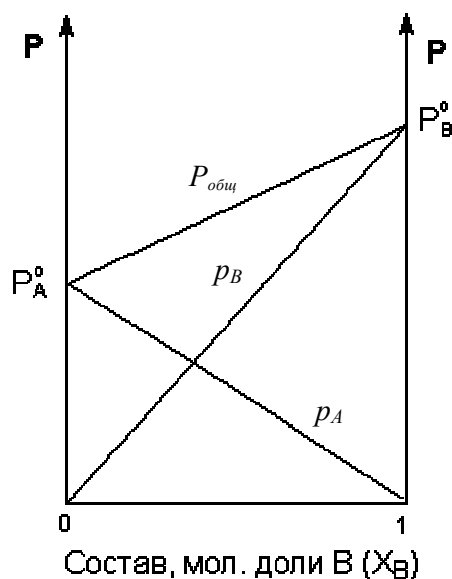


Рис. 15. Зависимость парциальных и общего давлений пара идеального раствора от концентрации раствора. $T = \text{const}$.

Таким образом, для идеальных бинарных растворов зависимость общего ($P_{общ}$) и парциального (p_A и p_B) давления насыщенного пара от состава раствора, выраженного в мольных долях компонента В (X_B), является линейной при любых концентрациях (Рис.15). К таким системам относятся, например, системы бензол – толуол, гексан – гептан, смеси изомерных углеводородов и др.

Для реальных растворов данные зависимости являются криволинейными (Рис.16). Если молекулы данного компонента взаимодействуют друг с другом сильнее, чем с молекулами другого компонента, то истинные парциальные давления паров над смесью будут больше, чем вычисленные по первому закону Рауля (положительные отклонения). Если же однородные частицы взаимодействуют друг с другом слабее, чем разнородные, парциальные давления паров компонентов будут меньше вычисленных (отрицательные отклонения). Реальные растворы с положительными отклонениями давления пара образуются из чистых компонентов с поглощением теплоты ($\Delta H_{раств} > 0$), растворы с отрицательными отклонениями образуются с выделением теплоты ($\Delta H_{раств} < 0$).

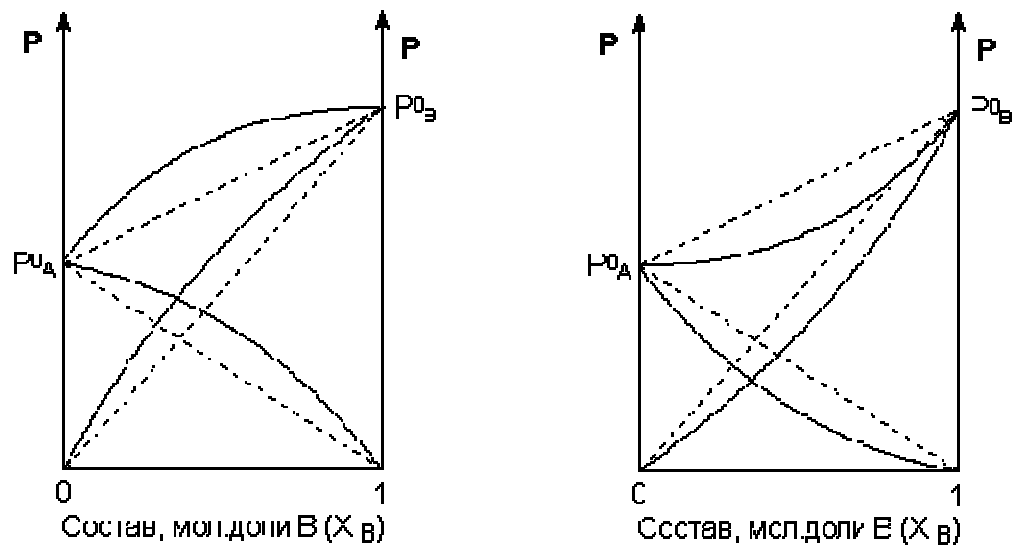


Рис.16. Зависимость парциальных и общего давлений пара идеальных (штриховая линия) и реальных (сплошная линия) бинарных растворов от состава при положительных (слева) и отрицательных (справа) отклонениях от закона Рауля

Температура кристаллизации разбавленных растворов

Раствор, в отличие от чистой жидкости, не отвердевает целиком при постоянной температуре. При некоторой температуре, называемой *температурой начала кристаллизации* ($T_{зам}$), начинают выделяться кристаллы растворителя, и по мере выделения кристаллов температура кристаллизации раствора понижается. Поэтому под температурой замерзания раствора всегда понимают именно температуру начала кристаллизации. Замерзание растворов можно охарактеризовать величиной понижения температуры замерзания $\Delta T_{зам}$, равной разности между температурой замерзания чистого растворителя $T_{зам}^0$ и температурой начала кристаллизации раствора $T_{зам}$:

$$\Delta T_{зам} = T_{зам}^0 - T_{зам}$$

Рассмотрим $p - T$ диаграмму состояния растворителя (воды) и ее растворов различной концентрации (Рис.17.). Кривая OF есть зависимость давления пара над твердым растворителем, а кривые OA, BC, DE – зависимости давления пара над чистым растворителем и растворами с возрастающими концентрация-

ми соответственно. Кристаллы растворителя будут находиться в равновесии с раствором только тогда, когда давление насыщенного пара над кристаллами и над раствором одинаково (т.е. в точках О, В, D, соответствующих, различным концентрациям водного раствора) Поскольку давление пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем, температуры, отвечающие этому условию (T_2 и T_1 на Рис.17) , всегда будут более низкими, чем температура замерзания чистого растворителя (T_3^0 на Рис.17). При этом понижение температуры замерзания раствора $\Delta T_{зам}$ не зависит от природы растворенного вещества и определяется лишь соотношением числа частиц растворителя и растворенного вещества.

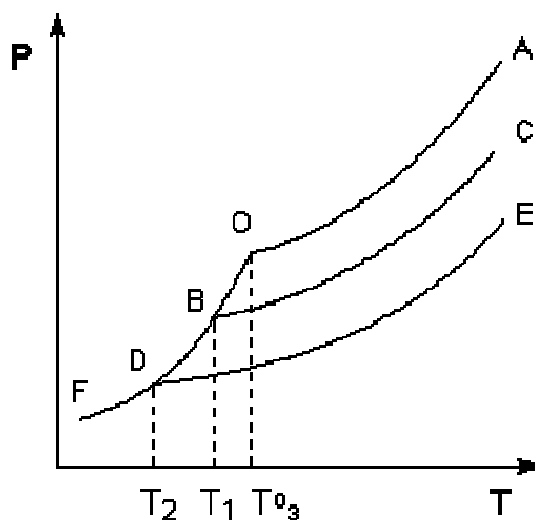


Рис. 17. Понижение температуры замерзания разбавленных растворов

Можно показать, что *понижение температуры замерзания раствора $\Delta T_{зам}$ прямо пропорционально моляльной концентрации раствора m_B :*

$$\Delta T_{зам} = K_A m_B \quad (55)$$

Коэффициент пропорциональности K_A – *криоскопическая постоянная растворителя* – определяется природой растворителя и не зависит от растворенного вещества.

Температура кипения разбавленных растворов

Температура кипения растворов нелетучего вещества всегда выше, чем температура кипения чистого растворителя при том же давлении. Рассмотрим $p - T$ диаграмму состояния растворителя (воды) и ее растворов различной концентрации (Рис.18). Любая жидкость (растворитель или раствор) кипит при той температуре, при которой давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению. Соответственно температуры, при которых изобара $p = 1$ атм пересекает кривые OA, BC и DE, представляющие собой зависимости давления пара над чистым растворителем и растворами с возрастающими концентрациями соответственно, будут температурами начала кипения этих растворов (Рис. 18).

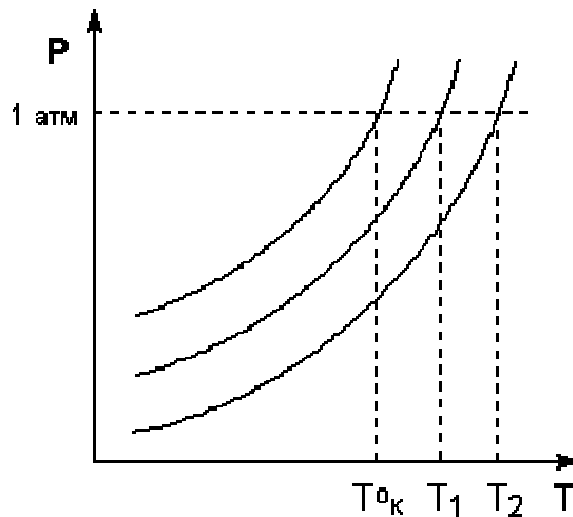


Рис. 18. Повышение температуры кипения разбавленных растворов

Введем определение *повышения температуры начала кипения растворов* нелетучих веществ:

$$\Delta T_{\kappa} = T_{\kappa} - T_{\kappa}^0$$

Величина ΔT_{κ} пропорциональна понижению давления насыщенного пара и, следовательно, *прямо пропорциональна моляльной концентрации раствора $m_{\text{в}}$* .

Коэффициент пропорциональности E_A есть *эбулиоскопическая постоянная растворителя*, не зависящая от природы растворенного вещества.

$$\Delta T_k = E_A m_B \quad (56)$$

Осмотическое давление в разбавленных растворах

Если разделить два раствора с различной концентрацией полупроницаемой перегородкой, пропускающей молекулы растворителя, но препятствующей переходу частиц растворённого вещества, будет наблюдаться самопроизвольный переход растворителя через мембрану из менее концентрированного раствора в более концентрированный.

Явление осмоса иллюстрируется рисунком 19. Пусть в большом сосуде будет вода, а в малом сосуде - раствор сахара. Нижняя грань сосуда представляет собой полупроницаемую мембрану, которая пропускает молекулы воды, но не попускает молекулы сахара.

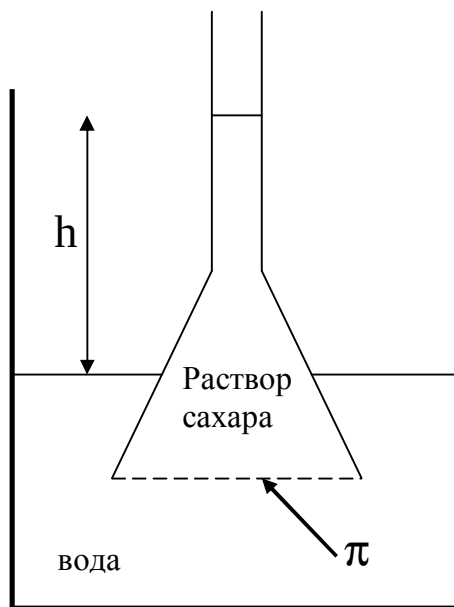


Рис.19. Иллюстрация осмоса.

После помещения малого сосуда в большой начинается переход молекул воды через полупроницаемую мембрану из области с меньшей концентраций

раствора (вода в большом сосуде) в область с большей концентрацией (раствор сахара в малом сосуде). Направление перехода показано на рисунке стрелкой.

Таким образом, осмос – процесс перехода растворителя через полупроницаемую мембрану из области с меньшей концентрацией в область с большей концентрацией раствора. Осмотические свойства раствора количественно характеризуются величиной осмотического давления. Осмотическое давление (π) – это давление, которое оказывает растворитель на полупроницаемую мембрану при переходе из области с меньшей концентрацией в область с большей концентрацией. Направление осмотического давления показано на Рис.19 стрелкой.

Осмотическое давление идеальных растворов линейно зависит от температуры и молярной концентрации раствора C и может быть рассчитано по уравнению (57):

$$p = CRT \quad (57)$$

Достаточно сложно осуществить непосредственное измерение осмотического давления. Поэтому используют косвенные методы. В частности, при установлении равновесия в системе, приведенной на Рис.19, осмотическое давление компенсируется гидростатическим давлением столба жидкости высотой h :

$$p = p_{гидр}$$

Известно, что $p_{гидр} = rgh$, где r - плотность раствора в малой колбе, g – ускорение свободного падения, h - разность уровней растворов в большой и малой колбах.

Следовательно, измеряя величину h в состоянии равновесия, можно определить осмотическое давление p .

Обращает на себя внимание сходство уравнения осмотического давления (57) с уравнением состояния идеального газа.

Осмос играет важнейшую роль в процессах жизнедеятельности животных и растений, поскольку клеточная мембрана является полупроницаемой. Осмос

обуславливает поднятие воды по стеблю растений, рост клетки и многие другие явления.

Рассмотрим роль осмоса в водном режиме растительной клетки. Осмотическое давление жидкости, контактирующей с клеткой, может быть больше, меньше либо равно осмотическому давлению внутриклеточной жидкости. Соответственно выделяют гипертонические, гипотонические и изотонические растворы.

Если клетка находится в контакте с гипертоническим раствором, вода выходит из неё путём осмоса через мембрану. Протопласт (живое содержимое клетки) при этом уменьшается в объёме, сморщивается и, в конце концов, отстает от клеточной стенки. Этот процесс называют плазмолизом. Процесс плазмолиза обычно обратим.

Если клетку поместить в чистую воду или гипотонический раствор, вода путём осмоса поступает в клетку; протопласт при этом увеличивается в объёме и оказывает давление на сравнительно жёсткую клеточную стенку. Этот процесс называется тургором. Тургорное давление препятствует дальнейшему поступлению воды в клетку. Именно тургорное давление поддерживает стебли растений в вертикальном положении, придаёт растениям прочность и устойчивость.

Изотонические растворы не оказывают влияния на водный режим клетки.

В тканях растений осмотическое давление составляет 5-20 атм, а у растений в пустынях доходит до 170 атм.

Для роста и развития растений большое значение имеет соотношение между осмотическим давлением почвенного раствора и клеточного сока. Растение может нормально развиваться лишь тогда, когда осмотическое давление клеточного сока больше осмотического давления почвенного раствора.

Высокоорганизованные животные и человек отличаются постоянным осмотическим давлением крови (изоосмией). Нарушение ее губительно. Понижение осмотического давления при введении больших количеств воды или в результате потери солей (например, с потом) вызывает рвоту, судороги и т.п., вплоть до гибели. Повышение осмотического давления введением больших количеств солей приводит к перераспределению воды. Она скапливается в тех тканях, где содержится избыток солей, - возникают отеки.

Локальные изменения осмотического давления могут быть большими. Например, при воспалениях, при ранах происходит распад белков, что приводит к увеличению концентрации структурных единиц в очаге, значительно повышает в нем осмотическое давление, что может приводить к местным отекам.

У животных клеток нет клеточной стенки, поэтому они более чувствительны к осмотическому давлению жидкости, в которой находятся. Животные клетки имеют систему защиты, основанную на осморегуляции; организм животного стремится поддерживать осмотическое давление всех тканевых жидкостей на постоянном уровне. Например, осмотическое давление крови и лимфы человека – 7,7 атм при 37⁰С. Такое же осмотическое давление имеет 0,9%-ный раствор хлорида натрия. Физиологический раствор, изотоничный крови, широко применяется в медицине.

В хирургии применяют гипертонические повязки, представляющие собой марлю, смоченную в гипертонических растворах NaCl. Их вводят в гнойные раны. Согласно законам осмоса, ток раневой жидкости направляется по марле наружу. Рана очищается от микроорганизмов, продуктов распада, гноя и т.д.

Понятие активности растворенного вещества

Если концентрация растворенного вещества не превышает 0.1 моль/л, то раствор неэлектролита обычно считают разбавленным. В таких растворах взаимодействие между молекулами растворителя существенно преобладает над взаимодействием между молекулами растворителя и растворенного вещества, поэтому последним обычно можно пренебречь. В случае более концентрированных растворов такое приближение неправомерно. Для формального учета взаимодействия частиц растворителя и растворенного вещества, а также частиц растворенного вещества между собой, вводится эмпирическая величина, заменяющая концентрацию – *активность* (эффективная концентрация) “*a*”, связанная с концентрацией *C* через коэффициент активности *f*’. Этот коэффициент является мерой отклонения свойств реального раствора от идеального:

$$a = f' \cdot C$$

Как правило, коэффициент активности меньше единицы (при малых концентрациях считают $f = 1$ и $a = C$). Необходимо отметить, что активность компонента не прямо пропорциональна его концентрации – коэффициент активности уменьшается с увеличением концентрации.

Коллигативные свойства растворов

Некоторые свойства растворов зависят только от концентрации растворенных частиц и не зависят от их природы. Такие свойства раствора носят название *коллигативных*. При этом даже не важно, в виде каких частиц находится растворенное вещество в растворе – в виде молекул или ионов.

К коллигативным свойствам относят:

- 1) понижение давления пара;
- 2) повышение температуры кипения - эбулиоскопия;
- 3) понижение температуры замерзания - криоскопия;
- 4) осмотическое давление.

Эти свойства описываются соответственно уравнениями (54), (55), (56), (57), приведенными в этой главе.

В данных уравнениях предполагалось, что молекулы не распадаются в растворах на ионы. В случае же электролитов необходимо учитывать увеличение количества частиц в растворе, происходящее в результате электролитической диссоциации. Для этого в уравнениях используется изотонический коэффициент (i), который показывает, на сколько частиц распадается молекула в результате диссоциации. Так, если молекула распадается на 2 иона, например KCl, то $i=2$. Если молекула распадается на 3 иона, например K_2SO_4 , то $i=3$. Этот коэффициент может быть дробным в случае неполной диссоциации. Для неэлектролитов $i=1$.

Таким образом, в общем виде для электролитов и неэлектролитов уравнения коллигативных свойств растворов запишутся следующим образом:

$$\frac{(p_A^0 - p_A)}{p_A^0} = iX_B \quad (58)$$

$$\Delta T_{зам} = iK_A m_B \quad (59)$$

$$\Delta T_{\kappa} = iE_A m_B \quad (60)$$

$$p = iCRT \quad (61)$$

Растворы электролитов

Теория электролитической диссоциации. Степень диссоциации

Электролиты – вещества, которые при растворении или в расплавах проводят электрический ток.

Для объяснения особенностей свойств растворов электролитов С.Аррениус предложил теорию электролитической диссоциации, основывающуюся том, что электролиты в растворах распадаются на ионы – диссоциируют.

Диссоциация электролитов в растворе происходит под действием полярных молекул растворителя; наличие ионов в растворе предопределяет его электропроводность. Для оценки полноты диссоциации в теории электролитической диссоциации вводится понятие степень диссоциации α , которая равна отношению числа молекул n , распавшихся на ионы, к общему числу молекул N :

$$\alpha = \frac{n}{N} \quad (62)$$

Величина степени диссоциации зависит от природы растворителя и растворенного вещества, концентрации раствора и температуры. По величине степени диссоциации электролиты подразделяются на три группы: сильные ($\alpha \geq 0,7$), средней силы ($0,3 < \alpha < 0,7$) и слабые ($\alpha \leq 0,3$). К сильным электролитам относятся почти все соли (кроме $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, HgCl_2 , CdCl_2), большинство не-

органических кислот и щелочей; к слабым – все органические кислоты, вода, NH_4OH , H_2S и т.д. Электролитами средней силы являются некоторые неорганические кислоты: HF , HCN , H_3PO_4 .

Слабые электролиты. Константа диссоциации

Процесс диссоциации слабых электролитов является обратимым. В системе устанавливается динамическое равновесие, которое может быть количественно оценено константой равновесия, выраженной через концентрации образующихся ионов и непродиссоциировавших молекул. Эта константа называется *константой диссоциации*. Для некоторого слабого электролита, распадающегося в растворе на ионы в соответствии с уравнением:



константа диссоциации выразится следующим соотношением:

$$K = \frac{[\text{A}^{x-}]^a [\text{B}^{y+}]^b}{[\text{A}_a\text{B}_b]} \quad (63)$$

Для бинарного (распадающегося на два иона) электролита выражение (63) можно переписать в виде (63а):

$$K = \frac{[\text{A}^{x-}][\text{B}^{y+}]}{[\text{AB}]} \quad (63a)$$

Поскольку концентрация каждого иона для бинарного электролита равна произведению степени диссоциации α на общую концентрацию электролита C , выражение (63а) в этом случае можно переписать следующим образом:

$$K = \frac{\alpha^2 C^2}{(1-\alpha)C} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} C \quad (64)$$

Для разбавленных растворов можно считать, что $(1 - \alpha) = 1$. Тогда получаем:

$$K = a^2 C$$
$$a = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (65)$$

Таким образом, степень диссоциации слабого электролита обратно пропорциональна концентрации, т.е. прямо пропорциональна разбавлению раствора. Выражение (65) называют *законом разбавления Оствальда*.

Степень диссоциации слабого электролита можно связать с изотоническим коэффициентом i . Будем считать, что из N молекул электролита продиссоциировало n молекул, образовав vn ионов (v – число ионов, на которые диссоциирует молекула). Поскольку изотонический коэффициент показывает, во сколько раз общее число молекул и ионов в растворе больше числа молекул до диссоциации, получаем:

$$i = \frac{N + n(n-1)}{N} = 1 + \frac{n}{N}(n-1)$$
$$i = 1 + a(n-1) \quad (66)$$

Соотношение (66) дает возможность, экспериментально определив изотонический коэффициент раствора, рассчитать степень диссоциации слабого электролита.

Сильные электролиты

Сильные электролиты в растворах любых концентраций полностью диссоциируют на ионы и, следовательно, закономерности, полученные для слабых электролитов, не могут применяться к сильным электролитам без соответствующих поправок.

Качественная теория сильных электролитов была разработана П.Дебаем и Г.Хюккелем в 1923 году. Для сильных электролитов, полностью диссоциирующих на ионы, даже при малых концентрациях растворов энергия электростатического взаимодействия между ионами достаточно велика, и пренебречь этим взаимодействием нельзя. Взаимодействие противоположно и одноименно заряженных ионов (соответственно притяжение и отталкивание) приводит к тому, что вблизи каждого иона находятся преимущественно ионы с противоположным зарядом, образующие ионную атмосферу. Радиус ионной атмосферы сравнительно велик, поэтому ионные атмосферы соседних ионов пересекаются; кроме того, каждый ион окружен дипольными молекулами растворителя – сольватной оболочкой. Таким образом, в растворе сильного электролита возникает подобие пространственной структуры, что ограничивает свободу перемещения ионов и приводит к изменению свойств раствора в том же направлении, как действовало бы уменьшение степени диссоциации. Поэтому, определяя степень диссоциации раствора сильного электролита, получают *кажущуюся степень диссоциации*, т.е. величину α с поправкой на меж-ионное взаимодействие. Чем выше концентрация раствора, тем сильнее взаимодействие ионов, тем меньше и кажущаяся степень диссоциации сильного электролита.

Количественные расчеты характеристик растворов сильных электролитов осуществляют с помощью понятий активности электролита $a_\pm$ и активностей катионов и анионов a_+ и a_- соответственно, которые равны произведению коэффициента активности на концентрацию:

$$a_\pm = fC$$

$$a_+ = f_+C_+$$

$$a_- = f_-C_-$$

Для бинарного электролита средняя активность электролита связана с активностями ионов соотношением:

$$a_\pm = a_+a_-$$

Подобным же образом связан средний коэффициент активности с ионными:

$$f_{\pm} = f_{+} f_{-}$$

Дебаем и Хюккелем был разработан метод расчета среднего коэффициента активности сильного электролита. Для бинарного электролита уравнение имеет следующий вид:

$$\lg f_{\pm} = -0,5z^2\sqrt{I} \quad (67)$$

Здесь z – заряд иона, для которого рассчитывается коэффициент активности, I – *ионная сила раствора*. Ионная сила раствора равна полусумме концентраций всех ионов, умноженных на квадрат их заряда:

$$I = 0,5 \sum (C_i z_i^2)$$

Теория Дебая – Хюккеля применима только при концентрациях, не превышающих 0.05 моль/л. Для более концентрированных растворов сильных электролитов количественной теории не существует.

Электропроводность растворов электролитов

Электрический ток есть упорядоченное перемещение заряженных частиц. Растворы электролитов обладают ионной проводимостью, обусловленной перемещением ионов в электрическом поле (в отличие от электронной проводимости металлических проводников).

Величина преимущественного перемещения иона (см) в направлении одного из электродов при прохождении тока через раствор, отнесённая к градиенту потенциала 1 В/см, есть *абсолютная скорость движения иона*. Абсолютные скорости движения ионов имеют величины порядка 0,0005 – 0,003 см²/(В·с).

Абсолютные скорости движения катионов U_+ и анионов U_- различаются; это приводит к тому, что ионы разных знаков переносят разные количества электричества.

Всякий проводник, по которому течет ток, характеризуется сопротивлением R , которое, согласно закону Ома, прямо пропорционально длине проводника l и обратно пропорционально площади сечения S . Коэффициентом пропорциональности является *удельное сопротивление* материала ρ – сопротивление проводника, имеющего длину 1 см и сечение 1 см²:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \text{ Ом}$$

В качестве количественной меры способности раствора электролита проводить электрический ток используют обычно *удельную электропроводность* κ (каппа) – величину, обратную удельному сопротивлению:

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$$

Величина удельной электропроводности электролита зависит от ряда факторов: природы электролита и растворителя, температуры, концентрации раствора. Удельная электропроводность растворов электролитов (в отличие от электропроводности проводников с электронной проводимостью) с увеличением температуры возрастает, что вызвано увеличением скорости движения ионов за счет понижения вязкости раствора и уменьшения сольватированности ионов.

Как видно из Рис. 20, с увеличением концентрации удельная электропроводность растворов сначала возрастает, достигая некоторого максимального значения, затем начинает уменьшаться. Эта зависимость очень четко выражена для сильных электролитов и значительно хуже для слабых. Наличие максимума на кривых объясняется тем, что в разбавленных растворах сильных электролитов скорость движения ионов мало зависит от концентрации, и κ сначала растет почти прямо пропорционально числу ионов; с ростом концентрации усиливается взаимодействие ионов, что уменьшает скорость их движения. Для слабых электролитов наличие максимума на кривой обусловлено тем, что с ростом концентрации уменьшается степень диссоциации, и при достижении определенной концентрации число ионов в растворе увеличивается медленнее, чем концентрация.

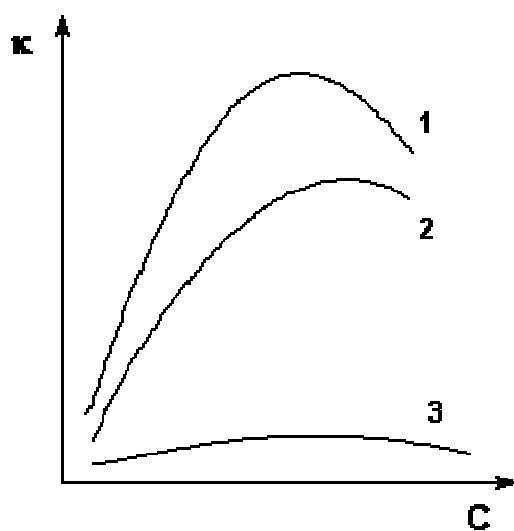


Рис. 20. Зависимость удельной электропроводности электролитов от концентрации. 1 – H_2SO_4 , 2 – KOH , 3 – CH_3COOH .

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Электрические потенциалы на фазовых границах

При соприкосновении металлического электрода (проводника с электронной проводимостью) с полярным растворителем (водой) либо раствором электролита на границе электрод – жидкость возникает двойной электрический слой (ДЭС). В качестве примера рассмотрим медный электрод, погруженный в воду либо в раствор сульфата меди.

При погружении медного электрода в *воду* часть ионов меди, находящихся в узлах кристаллической решетки, в результате взаимодействия с диполями воды будет переходить в раствор. Возникающий при этом на электроде отрицательный заряд будет удерживать перешедшие в раствор ионы в приэлектродном пространстве – образуется ДЭС (Рис. 21 А). Отрицательный заряд на электроде будет препятствовать дальнейшему переходу ионов меди в раствор, и через некоторое время установится динамическое равновесие, которое можно однозначно охарактеризовать потенциалом электрического поля двойного электрического слоя Φ , зависящего от заряда на электроде, или некоторой *равновесной концентрации ионов в приэлектродном слое* C_0 .

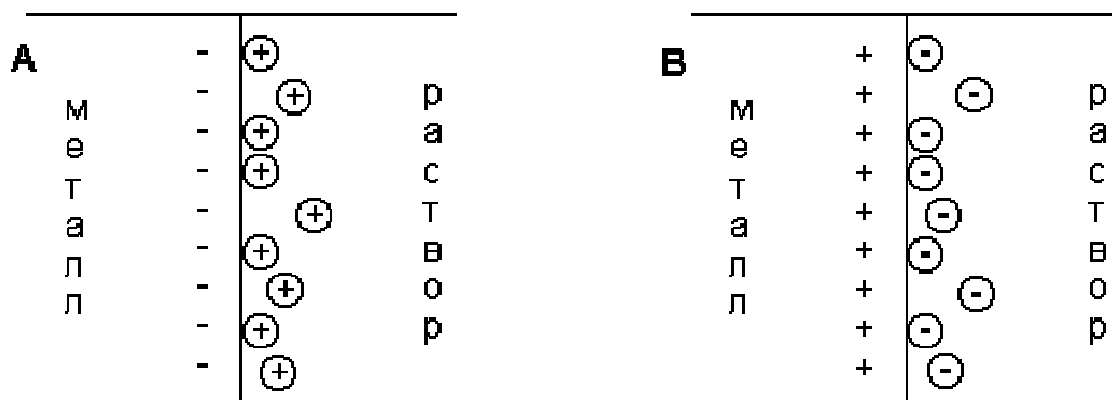


Рис. 21. Схема двойного электрического слоя на границе электрод-раствор

При погружении медного электрода *в раствор* CuSO_4 , содержащий ионы меди в концентрации C возможны три случая:

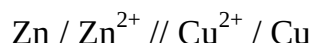
1. $C < C_0$. Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое меньше равновесной, начнется переход ионов из электрода в раствор; электрод заряжается отрицательно, в поверхностном слое раствора катионов будет больше, чем анионов (Рис.21 А).

2. $C > C_0$. Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое больше равновесной, начнется переход ионов из раствора в электрод; на электроде возникает положительный заряд и в поверхностном слое преобладают анионы SO_4^{2-} (Рис.21 В).

3. $C = C_0$. Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое равна равновесной (такие растворы называют нулевыми), заряд на электроде не возникает, двойной электрический слой не образуется.

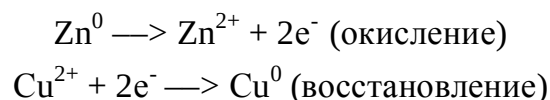
Гальванический элемент. ЭДС гальванического элемента

Рассмотрим простейший гальванический элемент Даниэля-Якоби, состоящий из двух полуэлементов – цинковой и медной пластин, помещенных в растворы сульфатов цинка и меди соответственно, которые соединены между собой посредством электролитического ключа – например, полоски бумаги, смоченной раствором какого-либо электролита. Схематически данный элемент изображается следующим образом:

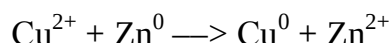


На поверхности каждого из электродов имеет место динамическое равновесие перехода ионов металла из электрода в раствор и обратно, характеризующее потенциалом ДЭС (зарядом на электроде q). Если соединить снаружи медный и цинковый электроды металлическим проводником, немедленно произойдет перераспределение зарядов – электроны начнут перемещаться с электрода с более отрицательным зарядом (в нашем случае – цинкового) на электрод с более положительным зарядом (медный), т.е. в проводнике возникнет электрический ток. Изменение величины заряда каждого из электродов нарушает равно-

весие – на цинковом электроде начнется процесс перехода ионов из электрода в раствор (окисление металла), на медном – из раствора в электрод (восстановление металла); при этом протекание процесса на одном электроде обуславливает одновременное протекание противоположного процесса на другом:



Электрод, на котором при работе гальванического элемента протекает процесс окисления (отдачи электронов), называется *анодом*, электрод, на котором идет процесс восстановления (принятие электронов) – *катодом*. При схематическом изображении гальванических элементов слева записывают анод, справа – катод (стандартный водородный электрод всегда записывают слева). Суммарный окислительно-восстановительный процесс, происходящий в гальваническом элементе, выражается следующим уравнением:



Т.о., гальванический элемент можно определить как прибор для преобразования химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую за счет пространственного разделения процессов окисления и восстановления. Работа, которую может совершить электрический ток, вырабатываемый гальваническим элементом, определяется разностью электрических потенциалов между электродами (называемой обычно просто разностью потенциалов) Δj и количеством прошедшего по цепи электричества q :

$$dA = \Delta j \cdot dq$$

Работа тока гальванического элемента (и, следовательно, разность потенциалов), будет максимальна при его обратимой работе, когда процессы на электродах протекают бесконечно медленно и сила тока в цепи бесконечно мала. Максимальная разность потенциалов, возникающая при обратимой работе

гальванического элемента, есть электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента.

Электродный потенциал. Уравнение Нернста

ЭДС гальванического элемента E удобно представлять в виде разности некоторых величин, характеризующих каждый из электродов – *электродных потенциалов*; однако для точного определения этих величин необходима точка отсчета – точно известный электродный потенциал какого-либо электрода. Электродным потенциалом электрода ε называется ЭДС элемента, составленного из данного электрода и *стандартного водородного электрода* (см. ниже), электродный потенциал которого принят равным нулю. При этом знак электродного потенциала считают положительным, если в таком гальваническом элементе испытуемый электрод является катодом, и отрицательным, если испытуемый электрод является анодом. Необходимо отметить, что иногда электродный потенциал определяют как "разность потенциалов на границе электрод – раствор", т.е. считают его тождественным потенциалу ДЭС, что не вполне правильно (хотя эти величины пропорциональны).

Величина электродного потенциала металлического электрода зависит от температуры и активности (концентрации) иона металла в растворе, в который опущен электрод; математически эта зависимость выражается *уравнением Нернста* (здесь F – постоянная Фарадея, z – заряд иона):

$$e = e_M^o + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \approx e_M^o + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}] \quad (68)$$

В уравнении Нернста ε^o – стандартный электродный потенциал, равный потенциалу электрода при активности иона металла, равной единице. Стандартные электродные потенциалы электродов в водных растворах составляют ряд напряжений. Величина ε^o есть мера способности окисленной формы элемента или иона принимать электроны, т.е. восстанавливаться. Иногда при низ-

ких концентрациях ионов различием между концентрацией и активностью иона в растворе пренебрегают, и в уравнении Нернста под знаком логарифма фигурирует концентрация ионов в растворе. Величина электродного потенциала определяет направление процесса, протекающего на электроде при работе гальванического элемента. На электроде, потенциал которого имеет большее (иногда говорят – более положительное) значение, будет протекать процесс восстановления, т.е. данный электрод будет являться катодом.

Применим уравнение Нернста к элементу Даниэля-Якоби. ЭДС всегда является положительной величиной, она равна разности электродных потенциалов катода и анода:

$$E = e_{Cu} - e_{Zn}$$

$$e_{Cu} = e_{Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln[Cu^{2+}]$$

$$e_{Zn} = e_{Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln[Zn^{2+}]$$

$$E = e_{Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln[Cu^{2+}] - e_{Zn}^0 - \frac{RT}{2F} \ln[Zn^{2+}]$$

или

$$E = e_{Cu}^0 - e_{Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]} \quad (69)$$

Как видно из уравнения (69), ЭДС элемента Даниэля-Якоби зависит от концентрации (точнее, активности) ионов меди и цинка; при их равных концентрациях ЭДС элемента будет равна разности стандартных электродных потенциалов:

$$E = e_{Cu}^0 - e_{Zn}^0$$

Анализируя уравнение (69), можно определить предел необратимой работы гальванического элемента. Поскольку на аноде идет процесс окисления цин-

ка, концентрация ионов цинка при необратимой работе гальванического элемента постоянно увеличивается; концентрация ионов меди, напротив, уменьшается. Отношение концентраций ионов меди и цинка постоянно уменьшается и логарифм этого отношения при $[Cu^{2+}] < [Zn^{2+}]$ становится отрицательным. Т.о., разность потенциалов при необратимой работе гальванического элемента непрерывно уменьшается. При $E = 0$ (т.е. $\varepsilon_{Cu} = \varepsilon_{Zn}$) гальванический элемент не может совершать работу. Необратимая работа гальванического элемента может прекратиться также и в результате полного растворения цинкового анода.

Уравнение (69) объясняет также и работоспособность *концентрационных цепей* – гальванических элементов, состоящих из двух одинаковых металлических электродов, опущенных в растворы соли этого металла с различными активностями $a_1 > a_2$. Катодом в этом случае будет являться электрод с большей концентрацией, т.к. стандартные электродные потенциалы обоих электродов равны; для ЭДС концентрационного гальванического элемента получаем:

$$E = e_1 - e_2 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

Единственным результатом работы концентрационного элемента является перенос ионов металла из более концентрированного раствора в менее концентрированный. Таким образом, работа электрического тока в концентрационном гальваническом элементе – это работа диффузионного процесса выравнивания концентраций, который проводится обратимо в результате пространственного разделения его на два противоположных по направлению обратимых электродных процесса.

Классификация электродов

По типу электродной реакции все электроды можно разделить на две группы

Электроды первого рода

К электродам *первого рода* относятся электроды, состоящие из металлической пластинки, погруженной в раствор соли того же металла. При обратимой работе элемента, в который включен электрод, на металлической пластинке идет процесс перехода катионов из металла в раствор либо из раствора в металл. Таким образом, электроды первого рода обратимы по катиону и их потенциал связан уравнением Нернста (69) с концентрацией катиона. К электродам первого рода относят также и водородный электрод.

Электроды второго рода

Электродами второго рода являются электроды, в которых металл покрыт малорастворимой солью этого металла и находится в растворе, содержащем другую растворимую соль с тем же анионом. Электроды этого типа обратимы относительно аниона и зависимость их электродного потенциала от температуры и концентрации аниона может быть записана в следующем виде:

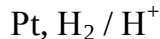
$$e = e^0 - \frac{RT}{zF} \ln[A^{z-}]$$

Электроды сравнения

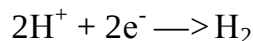
Для определения потенциала электрода необходимо измерить ЭДС гальванического элемента, составленного из испытуемого электрода и электрода с точно известным потенциалом – электрода сравнения. В качестве примеров рассмотрим *водородный, каломельный и хлорсеребряный электроды*.

Водородный электрод представляет собой платиновую пластинку, омываемую газообразным водородом, погруженную в раствор, содержащий ионы

водорода. Адсорбируемый платиной водород находится в равновесии с газообразным водородом; схематически электрод изображают следующим образом:



Электрохимическое равновесие на электроде можно рассматривать в следующем виде:



Потенциал водородного электрода зависит от активности ионов H^+ в растворе и давления газообразного водорода. Потенциал стандартного водородного электрода (с активностью ионов H^+ , равной единице, и давлением водорода 101.3 кПа) принят равным нулю. Поэтому для электродного потенциала водородного электрода с давлением и активностью, отличающихся от стандартных, можно записать:

$$e_{\text{H}} = \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+] - \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{H}_2}$$

Каломельный электрод. Работа с водородным электродом довольно неудобна, поэтому в качестве электрода сравнения часто используется более простой в обращении каломельный электрод, величина электродного потенциала которого относительно стандартного водородного электрода точно известна и зависит только от температуры. Каломельный электрод состоит из ртутного электрода, помещенного в раствор KCl определенной концентрации и насыщенный каломелью Hg_2Cl_2 :



Каломельный электрод обратим относительно анионов хлора и уравнение Нернста для него имеет вид:

$$e_{\text{КЛМ}} = e_{\text{КЛМ}}^0 - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-]$$

Хлорсеребряный электрод. В качестве электрода сравнения используют также другой электрод второго рода – хлорсеребряный, который также обратим относительно анионов хлора:



Величина потенциала хлорсеребряного электрода зависит от концентрации ионов хлора; данная зависимость имеет следующий вид:

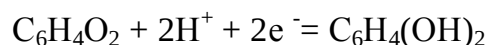
$$e_{\text{XC}} = e^0_{\text{XC}} - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-]$$

Чаще всего в качестве электрода сравнения используется насыщенный хлорсеребряный электрод, потенциал которого зависит только от температуры.

Индикаторные электроды

Электроды, обратимые относительно иона водорода, используются на практике для определения активности этих ионов в растворе (и, следовательно, рН раствора) потенциометрическим методом, основанном на определении потенциала электрода в растворе с неизвестным рН и последующим расчетом рН по уравнению Нернста. В качестве индикаторного электрода может использоваться и водородный электрод, однако работа с ним неудобна и на практике чаще применяются *хингидронный* и *стеклянный электроды*.

Хингидронный электрод, относящийся к классу окислительно-восстановительных электродов (см. ниже), представляет собой платиновую проволоку, опущенную в сосуд с исследуемым раствором, в который предварительно помещают избыточное количество хингидрона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ – соединения хинона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ и гидрохинона $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, способных к взаимопревращению в равновесном окислительно-восстановительном процессе, в котором участвуют ионы водорода:



Зависимость потенциала хингидронного электрода от активности ионов водорода имеет следующий вид:

$$e_{ХГ} = e^0_{ХГ} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = e^0_{ХГ} - 2,3 \frac{RT}{F} pH$$

Стеклянный электрод, являющийся наиболее распространенным индикаторным электродом, относится к ионоселективным или мембранным электродам. В основе работы таких электродов лежат ионообменные реакции, протекающие на границах мембран с растворами электролитов; ионоселективные электроды могут быть обратимы как по катиону, так и по аниону.

Принцип действия мембранного электрода заключается в следующем. Мембрана, селективная по отношению к некоторому иону (т.е. способная обмениваться этим ионом с раствором), разделяет два раствора с различной активностью этого иона. Разность потенциалов, устанавливающаяся между двумя сторонами мембраны, измеряется с помощью двух электродов. При соответствующем составе и строении мембраны её потенциал зависит только от активности иона, по отношению к которому мембрана селективна, по обе стороны мембраны.

Наиболее часто употребляется стеклянный электрод в виде трубки, оканчивающейся тонкостенным стеклянным шариком. Шарик заполняется раствором HCl с определенной активностью ионов водорода; в раствор погружен вспомогательный электрод (обычно хлорсеребряный). Потенциал стеклянного электрода с водородной функцией (т.е. обратимого по отношению к иону H^+) выражается уравнением

$$e_{СТ} = e^0_{СТ} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] = e^0_{СТ} - 2,3 \frac{RT}{F} pH$$

Необходимо отметить, что стандартный потенциал $\varepsilon^0_{СТ}$ для каждого электрода имеет свою величину, которая со временем изменяется; поэтому стеклянный электрод перед каждым измерением рН калибруется по стандартным буферным растворам с точно известным рН.

Окислительно-восстановительные электроды

В отличие от описанных электродных процессов в случае окислительно-восстановительных электродов процессы получения и отдачи электронов атомами или ионами происходят не на поверхности электрода, а только в растворе электролита. Если опустить платиновый (или другой инертный) электрод в раствор, содержащий двух- и трехзарядные ионы железа и соединить этот электрод проводником с другим электродом, то возможно либо восстановление ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} за счет электронов, полученных от платины, либо окисление ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} с передачей электронов платине. Сама платина в электродном процессе не участвует, являясь лишь переносчиком электронов. Такой электрод, состоящий из инертного проводника первого рода, помещенного в раствор электролита, содержащего один элемент в различных степенях окисления, называется *окислительно-восстановительным* или *редокс-электродом*. Потенциал окислительно-восстановительного электрода также определяют относительно стандартного водородного электрода:



Зависимость потенциала редокс-электрода ε_{RO} от концентрации (или активности) окисленной [Ox] и восстановленной форм [Red] для окислительно-восстановительной реакции, в которой не участвуют никакие другие частицы, кроме окислителя и восстановителя, имеет следующий вид:

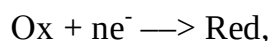
$$e_{RO} = e_{RO}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Здесь n – число электронов, участвующих в элементарном акте окислительно-восстановительной реакции.

Из данного выражения следует уравнение для потенциала металлического электрода (69), т.к. активность атомов металла (восстановленной формы) в материале электрода равна единице.

В случае более сложных систем в выражении для окислительно-восстановительного потенциала фигурируют концентрации всех участвующих

в реакции соединений, т.е. под окисленной формой следует понимать все соединения в левой части уравнения реакции



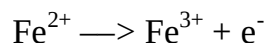
а под восстановленной – все соединения в правой части уравнения. Так, для окислительно-восстановительных реакций, протекающих с участием ионов водорода



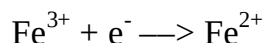
уравнение Нернста будет записываться следующим образом:

$$e_{RO} = e^0_{RO} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]}$$

При составлении гальванических элементов с участием редокс-электрода электродная реакция на последнем в зависимости от природы второго электрода может быть либо окислительной, либо восстановительной. Например, если составить гальванический элемент из электрода $\text{Pt} / \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ и второго электрода, имеющего более положительный электродный потенциал, то при работе элемента редокс-электрод будет являться анодом, т.е. на нем будет протекать процесс окисления:



Если потенциал второго электрода будет меньше, чем потенциал электрода $\text{Pt} / \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$, то на последнем будет протекать реакция восстановления и он будет являться катодом:



Знание величин электродных потенциалов позволяет определить возможность и направление самопроизвольного протекания любой окислительно-восстановительной реакции при одновременном наличии в растворе двух или более окислительно-восстановительных пар. Восстановленная форма любого элемента или иона будет восстанавливать окисленную форму другого элемента или иона, имеющего более положительный электродный потенциал.

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Законы химической термодинамики позволяют определить направление возможного при данных условиях химического процесса, а также его энергетические характеристики - ΔG и ΔH . Однако термодинамика не может ответить на вопросы о том, как осуществляется данный процесс и с какой скоростью. Эти вопросы – механизм и скорость химической реакции – являются предметом химической кинетики.

Химическая кинетика изучает закономерности протекания во времени и механизм химических реакций, а также зависимость скорости реакций от различных факторов: концентрации, давления, присутствия катализаторов, воздействия проникающего излучения и др. Целью изучения является установление механизма реакции, т.е. совокупности элементарных реакций, ведущих от исходных веществ к продуктам.

Скорость химической реакции

Основное понятие химической кинетики – скорость химической реакции.

Скорость химической реакции есть изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Математически определение *средней скорости* реакции V_{cp} в интервале времени Δt записывается следующим образом:

$$w_{cp} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (70)$$

Скорость в химии – величина скалярная, является положительной, отношение же $\frac{\Delta C}{\Delta t}$ может быть как положительным, так и отрицательным, в зависимости от того, рассчитывается ли DC по исходным веществам или продуктам. Очевидно, что концентрации исходных веществ во времени уменьшаются

($\Delta C_{исх} < 0$), а концентрации продуктов реакции увеличиваются ($\Delta C_{прод} > 0$). Поэтому при расчете по исходным веществам в уравнении (70) выбирается минус, а по продуктам – плюс.

Истинная (или мгновенная) скорость реакции определяется как производная концентрации по времени:

$$w_{ист} = \pm \frac{dC}{dt} \quad (71)$$

Графическое изображение зависимости концентрации реагентов от времени называется *кинетической кривой* (Рис. 22).

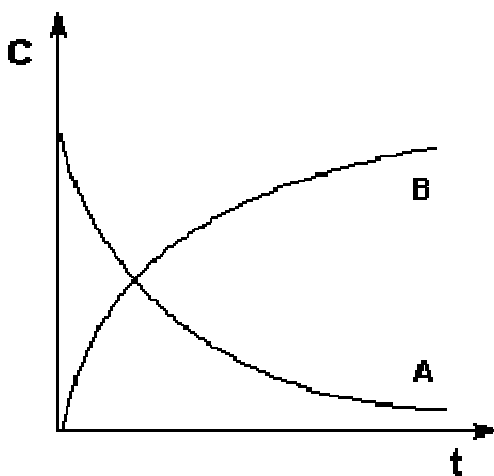


Рис. 22. Кинетические кривые для исходных веществ (А) и продуктов реакции (В).

Истинную скорость реакции можно определить графически, проведя касательную к кинетической кривой (Рис. 23); истинная скорость реакции в данный момент времени равна по абсолютной величине тангенсу угла наклона касательной (угловому коэффициенту в данной точке):

$$w_{ист} = \pm \frac{dC}{dt} = \pm \operatorname{tg} \alpha$$

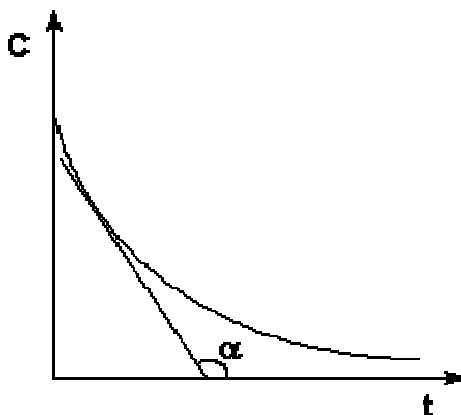
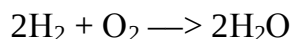


Рис. 23. Графическое определение $w_{ист}$.

Необходимо отметить, что в том случае, если стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции неодинаковы, величина скорости реакции будет зависеть от того, изменение концентрации какого реагента определялось. Очевидно, что в реакции



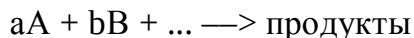
концентрации водорода, кислорода и воды изменяются в различной степени:

Скорость химической реакции зависит от множества факторов: природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, природы растворителя и т.д.

Основной постулат химической кинетики (закон действия масс в химической кинетике)

В основе химической кинетики лежит основной постулат химической кинетики: *Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в некоторых степенях.*

Т. е. для реакции



можно записать:

$$w = kC_A^x C_B^y \dots \quad (72)$$

Коэффициент пропорциональности k есть *константа скорости химической реакции*. Константа скорости численно равна скорости реакции при концентрациях всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л. Константа скорости зависит от природы реагирующих веществ, и от условий проведения реакции – температуры, катализатора и т.д.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ (уравнение 72) определяется экспериментально и называется *кинетическим уравнением* химической реакции. Очевидно, что для того, чтобы записать кинетическое уравнение, необходимо экспериментально определить величину константы скорости и показателей степени при концентрациях реагирующих веществ. Показатель степени при концентрации каждого из реагирующих веществ в кинетическом уравнении химической реакции (в уравнении (72) соответственно x и y) есть *частный порядок реакции* по компонентам А и В соответственно. Сумма показателей степени в кинетическом уравнении химической реакции (72) представляет собой *общий порядок реакции* n

$$n = x + y + \dots$$

Следует подчеркнуть, что порядок реакции определяется из экспериментальных данных и не связан в общем случае со стехиометрическими коэффициентами реагирующих веществ в уравнении реакции.

Вместе с тем, для элементарных реакций (т.е. реакций, идущих в одну стадию) показатели степени в кинетическом уравнении часто совпадают со стехиометрическими коэффициентами реагирующих веществ:

$$n = a + b + \dots, \quad \text{и} \quad w = kC_A^a C_B^b \dots \quad (73)$$

В химической кинетике принято классифицировать реакции по величине общего порядка реакции. Рассмотрим кинетические уравнения различных порядков.

Реакции нулевого порядка

Для реакций нулевого порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид:

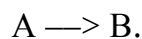
$$w = k_0 \quad (74)$$

Скорость реакции нулевого порядка постоянна во времени и не зависит от концентраций реагирующих веществ. Это характерно для тех процессов, скорость которых меньше скорости доставки реагирующих веществ к месту проведения реакции. Часто это имеет место в гетерогенных реакциях, идущих на поверхности раздела фаз.

По нулевому порядку идут и реакции, скорость которых лимитируется подачей энергии, необходимой для активации реагирующих молекул (например, фотохимические реакции, где определяющим фактором служит, например, количество поглощенного света, а не концентрация вещества). Кроме того, часто в каталитических реакциях скорость определяется концентрацией катализатора и не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Реакции первого порядка

Рассмотрим зависимость от времени концентрации исходного вещества А для случая реакции первого порядка



Реакции первого порядка характеризуются кинетическим уравнением вида

$$w = k_1 C_A \quad (75)$$

Уравнением первого порядка могут описываться скорости элементарных мономолекулярных реакций (изомеризация, термическое разложение и др.), а также реакции с более сложным механизмом, например, гидролиз сахарозы с образованием глюкозы и фруктозы. Эта реакция бимолекулярная, однако, из-за наличия большого избытка воды скорость зависит только от концентрации сахарозы.

Реакции второго порядка

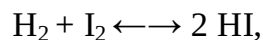
Для реакций второго порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$w = k_2 C_A^2 \quad (76)$$

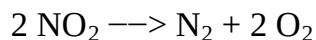
либо

$$w = k_2 C_A C_B \quad (77)$$

Примером реакций второго порядка являются образование и разложение йодистого водорода, т.е. прямая и обратная реакции в системе:



а также разложение диоксида азота



Реакции третьего порядка

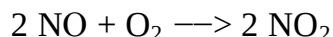
Для реакций третьего порядка:

$$w = k_3 C_A C_B C_C \quad (78)$$

В простейшем случае, когда $C_A = C_B = C_C$

$$w = k_3 C^3 \quad (79)$$

По третьему порядку идет, например, реакция окисления оксида азота до диоксида:



Уравнения односторонних реакций 0-го, 1-го и 2-ого порядка

Рассмотрим зависимость концентрации реагирующих веществ C от времени t для необратимых (односторонних) реакций нулевого, первого и второго порядков.

Для получения зависимости C от t для реакций всех порядков надо проинтегрировать соответствующее дифференциальное уравнение (74-79) при начальном условии: $C = C_0$ при $t = 0$.

Реакции нулевого порядка

Подставим в уравнение (74) выражение (71), с учетом того, что расчет ведется по исходному веществу А (что обуславливает выбор знака «минус»):

$$w = k_0 = -\frac{dC_A}{dt}$$

После разделения переменных и интегрирования в пределах времени от 0 до t и концентраций – от C_0 до C получаем:

$$C_0 - C = k_0 t$$

или

$$C = C_0 - k_0 t \quad (80)$$

Отсюда видно, что концентрация реагирующего вещества линейно убывает со временем. Размерность константы скорости равна размерности скорости реакции.

Подставляя в это выражение $C = C_0/2$, найдем *время, за которое прореагирует половина исходного вещества, $t_{1/2}$ (время полупревращения)*:

$$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k_0} \quad (81)$$

Реакции первого порядка

Подставим в уравнение (75) выражение (71):

$$w = k_1 C = -\frac{dC}{dt}$$

Интегрирование дает:

$$\ln C = \ln C_0 - k_1 t \quad (82)$$

Видно, что константа скорости первого порядка имеет размерность, обратную времени (с^{-1}).

Подставляя $C = C_0/2$, найдем время полупревращения:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (83)$$

Т.е., время полупревращения для реакций первого порядка не зависит от исходной концентрации реагирующего вещества.

Из уравнения (82) следует линейная зависимость логарифма концентрации от времени. Отсюда можно определить константу скорости, используя экспериментальные данные.

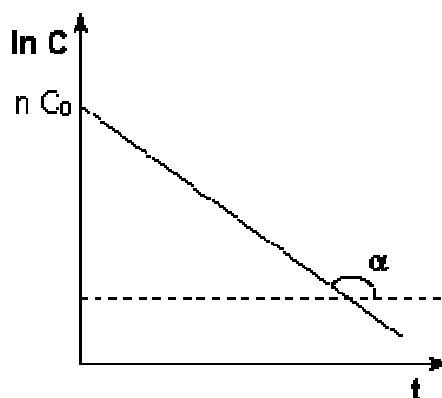


Рис. 24. Зависимость логарифма концентрации от времени для реакций первого порядка.

Т.о., логарифм концентрации для реакции первого порядка линейно зависит от времени (Рис. 24, уравнение(82)) и константа скорости численно равна тангенсу угла наклона прямой к оси времени:

$$k_1 = -\operatorname{tg} \alpha$$

Реакции второго порядка

Рассмотрим простейший случай, когда кинетическое уравнение имеет вид (76). В этом случае с учетом (71) можно записать:

$$w = k_2 C^2 = -\frac{dC}{dt}$$

После разделения переменных и интегрирования при граничных условиях времени от 0 до t и концентраций – от C_0 до C получаем:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t$$

или

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (84)$$

Подставляя $C = C_0/2$, найдем время полупревращения:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 C_0} \quad (85)$$

Таким образом, время полупревращения для реакций второго порядка обратно пропорционально исходной концентрации реагирующего вещества C_0 .

Для реакций второго порядка, характерна линейная зависимость обратной концентрации от времени (Рис. 25) и константа скорости равна тангенсу угла наклона прямой к оси времени:

$$k_2 = \operatorname{tg} \alpha$$

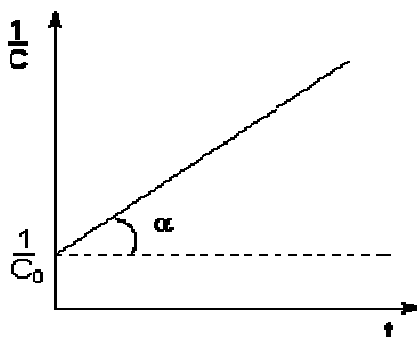
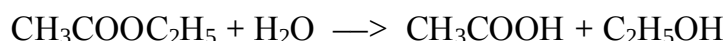


Рис. 25. Зависимость обратной концентрации от времени для реакций второго порядка

Порядок химической реакции есть формальное понятие; физический смысл порядка реакции для элементарных (одностадийных) реакций заключается в следующем: порядок реакции равен числу одновременно изменяющихся концентраций. В случае элементарных реакций, как уже отмечалось ранее, порядок реакции равен сумме коэффициентов в стехиометрическом уравнении реакции; однако в общем случае порядок реакции определяется только из экспериментальных данных и зависит от условий проведения реакции.

Рассмотрим в качестве примера элементарную реакцию гидролиза этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата):



Если проводить эту реакцию при близких концентрациях этилацетата и воды, то общий порядок реакции равен двум и кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$w = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]$$

При проведении этой же реакции в условиях большого избытка одного из реагентов (воды или этилацетата) концентрация вещества, находящегося в избытке, практически не изменяется и может быть включена в константу скорости; кинетическое уравнение для двух возможных случаев принимает следующий вид:

1) Избыток воды:

$$w = k'[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$$

здесь

$$k' = k[\text{H}_2\text{O}]$$

2) Избыток этилацетата:

$$w = k''[H_2O]$$

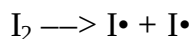
$$k'' = k[CH_3COOC_2H_5]$$

В этих случаях мы имеем дело с реакцией псевдопервого порядка. Проведение реакции при большом избытке одного из исходных веществ используется для определения частных порядков реакции.

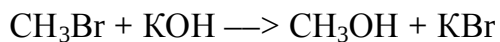
Молекулярность элементарных реакций

Элементарные реакции (т.е. идущие в одну стадию) принято классифицировать по *молекулярности* – числу частиц, которые участвуют в элементарном акте химического взаимодействия.

Мономолекулярные – реакции, в которых происходит химическое превращение одной молекулы (изомеризация, диссоциация и т. д.):



Бимолекулярные – реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении двух частиц (одинаковых или различных):



Тримолекулярные – реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении трех частиц:



Реакции с молекулярностью более трёх неизвестны.

Для элементарных реакций, проводимых при близких концентрациях исходных веществ, величины молекулярности и порядка реакции совпадают. Тем не менее, никакой четко определенной взаимосвязи между понятиями молеку-

лярности и порядка реакции не существует, поскольку порядок реакции характеризует кинетическое уравнение реакции, а молекулярность – механизм реакции. Молекулярность – всегда целочисленная величина, порядок же может быть не только целым, но и дробным или даже отрицательным.

Методы определения порядка реакции

Для определения частных порядков реакции используется *метод избыточных концентраций*. Он заключается в том, что реакция проводится в условиях, когда концентрация одного из реагентов много меньше концентрации другого (других), и скорость реакции зависит от концентрации только этого реагента. Порядок реакции по данному веществу определяется одним из перечисленных ниже методов.

Графический метод заключается в построении графика зависимости концентрации реагента от времени. Например, для 1-ого и 2-ого порядков эти зависимости определяются уравнениями (82) и (84), а также представлены на рисунках 24-25. Для определения порядка реакции надо построить графики этих зависимостей на основании *опытных* данных, и лишь одна из них будет являться прямой линией. Если, например, график, построенный по опытным данным, оказался прямолинейным в координатах $\ln C = f(C)$, то частный порядок реакции по данному веществу равен единице.

Метод подбора кинетического уравнения заключается в изучении зависимости концентрации вещества от времени, подсчета скоростей реакций и подстановке экспериментальных данных в кинетические уравнения различных порядков. Подставляя значения концентрации реагента в разные моменты времени в уравнения (74-77), вычисляют значения константы скорости. Частный порядок реакции по данному веществу равен порядку того кинетического уравнения, для которого величина константы скорости остаётся постоянной во времени.

Метод определения времени полупревращения заключается в определении $t_{1/2}$ для нескольких начальных концентраций. Как видно из выражений (83, 85),

для реакции первого порядка время полупревращения не зависит от C_0 , для реакции второго порядка – обратно пропорционально C_0 . По характеру зависимости $t_{1/2}$ от C_0 нетрудно сделать вывод о порядке реакции по данному веществу. Данный метод, в отличие от описанных выше, применим и для определения дробных порядков.

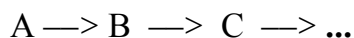
Сложные реакции и их классификация

Сложными называют химические реакции, протекающие более чем в одну стадию.

Ниже представлена классификация сложных реакций:

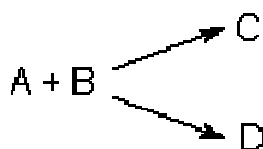
Последовательные реакции

Вещества, образующиеся в результате первой стадии этой реакции, являются исходными веществами для другой стадии. Схематически последовательную реакцию можно изобразить следующим образом:



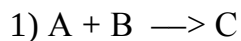
Параллельные реакции

Исходные вещества одновременно могут образовывать различные продукты реакции, например, два или более изомера:

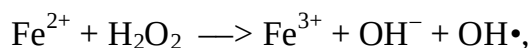


Сопряженные реакции

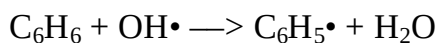
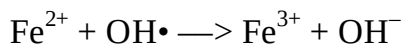
Эти реакции идут по схеме:



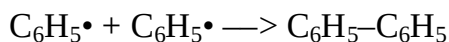
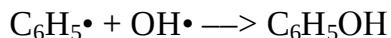
При этом одна из реакций может протекать самостоятельно, а вторая возможна только при наличии первой. Вещество А, общее для обеих реакций, носит название *актор*, вещество В – *индуктор*, вещество D, взаимодействующее с А только при наличии первой реакции – *акцептор*. Например, бензол в водном растворе не окисляется пероксидом водорода, но при добавлении солей Fe(II) происходит превращение его в фенол и дифенил. Механизм реакции следующий. На первой стадии образуются свободные радикалы:



которые реагируют с ионами Fe^{2+} и бензолом:



Происходит также рекомбинация радикалов:

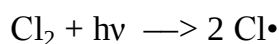


Таким образом, обе реакции протекают с участием общего промежуточного свободного радикала $\text{OH}\cdot$.

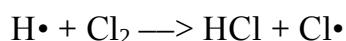
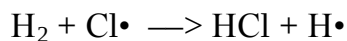
Цепные реакции

Эти реакции состоят из ряда взаимосвязанных стадий, когда частицы, образующиеся в результате каждой стадии, генерируют последующие стадии. Как правило, цепные реакции протекают с участием свободных радикалов. Для всех цепных реакций характерны три типичные стадии, которые мы рассмотрим на примере фотохимической реакции образования хлористого водорода.

1. Зарождение цепи (инициация):

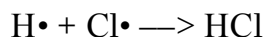
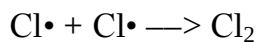
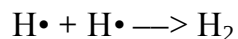


2. Развитие цепи:



Стадия развития цепи характеризуется числом молекул продукта реакции, приходящихся на одну активную частицу – длиной цепи.

3. Обрыв цепи (рекомбинация):

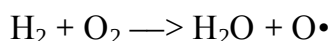


Обрыв цепи возможен также при взаимодействии активных частиц с материалом стенки сосуда, в котором проводится реакция, поэтому скорость цепных реакций может зависеть от материала и даже от формы реакционного сосуда – чем больше отношение площади поверхности сосуда к его объему, тем вероятнее обрывы цепи.

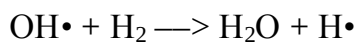
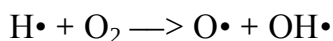
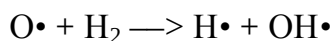
Реакция образования хлористого водорода является примером *неразветвленной* цепной реакции – реакции, в которой на одну прореагировавшую активную частицу приходится не более одной вновь возникающей. *Разветвленными* называют цепные реакции, в которых на каждую прореагировавшую активную частицу приходится более одной вновь возникающей, т.е. число активных час-

тиц в ходе реакции постоянно возрастает. Примером разветвленной цепной реакции является реакция взаимодействия водорода с кислородом:

1. *Инициация:*



2. *Развитие цепи:*



Зависимость скорости реакции от температуры.

Уравнения Вант-Гоффа и Аррениуса.

Константа скорости реакции k в уравнении (72) есть функция температуры; повышение температуры, как правило, увеличивает константу скорости. Первая попытка учесть влияние температуры была сделана Вант-Гоффом, сформулировавшим следующее эмпирическое (т.е. на основе экспериментальных данных) правило: *При повышении температуры на каждые 10 градусов константа скорости элементарной химической реакции увеличивается в 2 – 4 раза.*

Величина, показывающая, во сколько раз увеличивается константа скорости при повышении температуры на 10 градусов, есть *температурный коэффициент Вант-Гоффа* (γ). Математически правило Вант-Гоффа можно записать следующим образом:

$$g = \frac{k_{T+10}}{k_T} \quad (86)$$

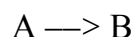
$$k_{T_2} = k_{T_1} g^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (87)$$

Правило Вант-Гоффа применимо лишь в узком температурном интервале, поскольку температурный коэффициент скорости реакции γ сам является функ-

цией от температуры; при очень высоких и очень низких температурах γ становится равным единице (т.е. скорость химической реакции перестает зависеть от температуры).

Взаимодействие частиц осуществляется при их столкновениях; однако не каждое столкновение приводит к химическому взаимодействию частиц. Аррениус постулировал, что столкновения молекул будут эффективны (т.е. будут приводить к реакции) только в том случае, если сталкивающиеся молекулы обладают некоторым запасом энергии – энергией активации. *Энергия активации* E_A – необходимый избыток энергии (по сравнению со средней энергией реагирующих веществ), которым должны обладать молекулы, чтобы их столкновение могло привести к химическому взаимодействию.

Рассмотрим путь некоторой элементарной реакции



Поскольку химическое взаимодействие частиц связано с разрывом старых химических связей и образованием новых, считается, что всякая элементарная реакция проходит через образование некоторого неустойчивого промежуточного соединения, называемого *активированным комплексом*:



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 (Рис.26). Энергия активации реакции равна превышению средней энергии активированного комплекса над средним уровнем энергии реагентов. Очевидно, что если прямая реакция является экзотермической, то энергия активации обратной реакции E'_A выше, нежели энергия активации прямой реакции E_A . Для эндотермической реакции наблюдается об-

ратное соотношение между E'_A и E_A . Энергии активации прямой и обратной реакции связаны друг с другом через изменение внутренней энергии в ходе реакции – тепловой эффект реакции (DU на Рис 26.).

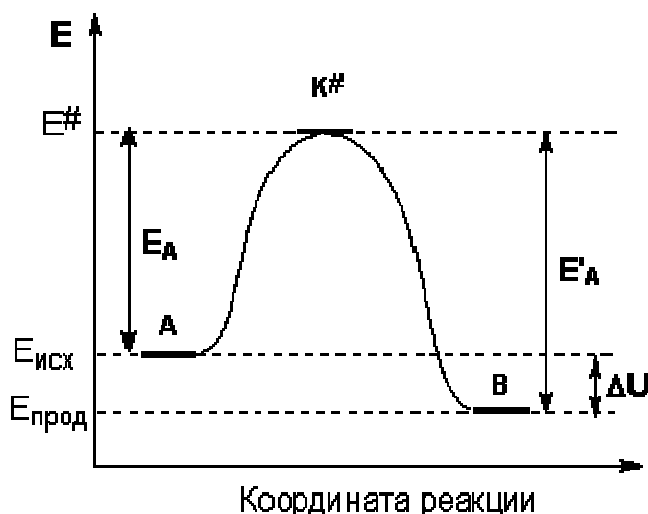


Рис. 26. Энергетический профиль химической реакции. $E_{исх}$ – средняя энергия частиц исходных веществ, $E_{прод}$ – средняя энергия частиц продуктов реакции.

Поскольку температура - мера средней кинетической энергии частиц, повышение температуры приводит к увеличению доли частиц, энергия которых равна или больше энергии активации, что приводит к увеличению константы скорости реакции (Рис.27):

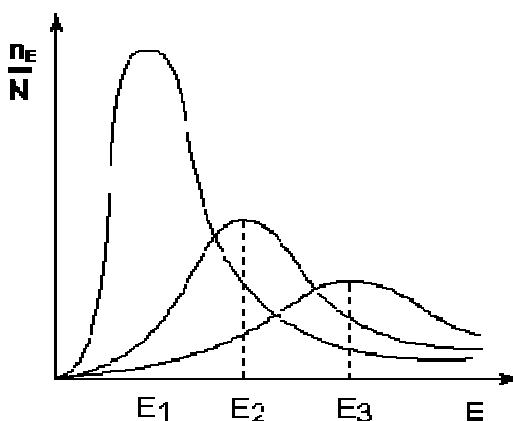


Рис.27. Распределение частиц по энергии. Здесь n_E/N – доля частиц, обладающих энергией E ; E_1 – средняя энергия частиц при температуре T_1 , E_2 – средняя энергия частиц при температуре T_2 , E_3 – средняя энергия частиц при температуре T_3 ; ($T_1 < T_2 < T_3$).

Зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (88)$$

Здесь A – предэкспоненциальный множитель. Из уравнения (58) нетрудно показать его физический смысл: величина A равна константе скорости реакции при температуре, стремящейся к бесконечности.

Прологарифмируем соотношение (88):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

Как видно из последнего выражения, логарифм константы скорости линейно зависит от обратной температуры (Рис.28); величину энергии активации E_A и логарифм предэкспоненциального множителя A можно определить графически (соответственно тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс и отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат).

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_A}{R}$$

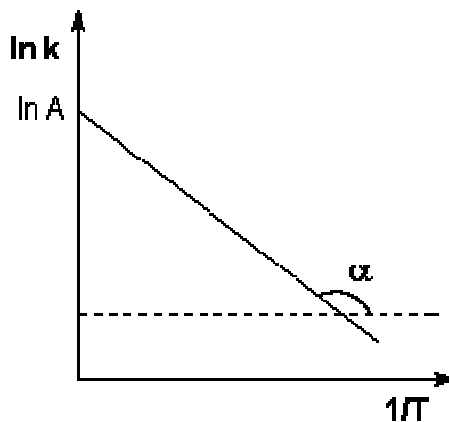


Рис.28. Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры.

Зная энергию активации реакции и константу скорости при какой-либо температуре T_1 , по уравнению Аррениуса можно рассчитать величину константы скорости при любой температуре T_2 :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

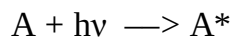
Фотохимические реакции

Преодоление барьера активации при взаимодействии молекул может осуществляться путем подачи энергии системе в виде квантов света. Реакции, в которых активация частиц является результатом их взаимодействия с квантами света видимой области спектра, называют *фотохимическими реакциями*. Для всех фотохимических процессов выполняется закон Гротгуса: *Химическое превращение вещества может вызвать только то излучение, которое поглощается этим веществом*.

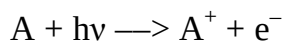
Излучение, отражённое веществом, а также прошедшее сквозь него, не вызывают никаких химических превращений. Иногда фотохимические процессы происходят под действием излучения, которое не поглощается реагирующими веществами; однако в таких случаях реакционная смесь должна содержать *сенситизаторы*. Механизм действия сенситизаторов заключается в том, что они поглощают свет, переходя в возбуждённое состояние, а затем при столкновении с молекулами реагентов передают им избыток своей энергии. Сенситизатором фотохимических реакций является, например, хлорофилл (см. ниже).

Взаимодействие света с веществом может идти по трем возможным направлениям:

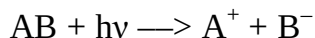
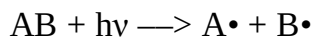
1. *Возбуждение частиц* (переход молекул вещества в возбужденное состояние):



2. *Ионизация частиц* за счет отрыва электронов:



3. *Диссоциация молекул с образованием свободных радикалов (гомолитическая) либо ионов (гетеролитическая):*

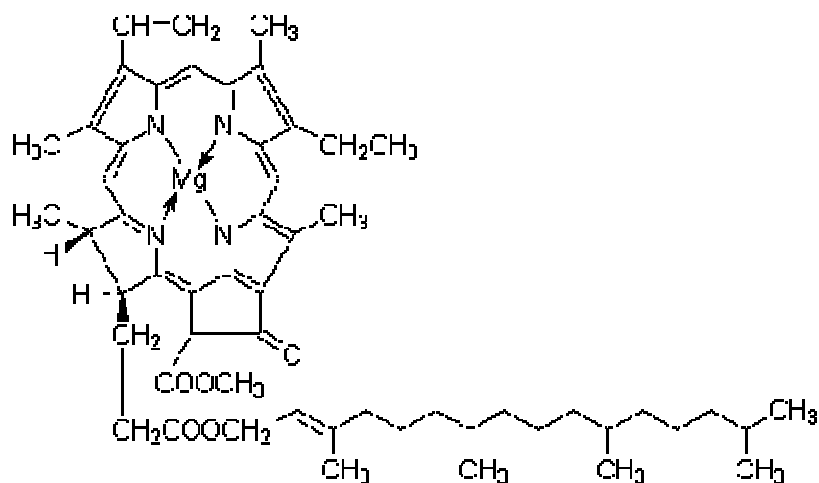


Между количеством энергии света, поглощенной молекулами вещества, и количеством прореагировавших молекул существует соотношение, выражаемое законом фотохимической эквивалентности Штарка-Эйнштейна: *Число молекул, подвергшихся первичному фотохимическому превращению, равно числу поглощенных веществом квантов света.*

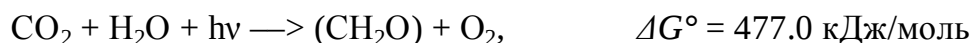
Поскольку фотохимическая реакция, как правило, включает в себя и вторичные процессы (например, в случае цепного механизма), для описания реакции вводится понятие квантовый выход фотохимической реакции: *Квантовый выход фотохимической реакции γ есть отношение числа частиц, претерпевших превращение, к числу поглощенных веществом квантов света.*

Квантовый выход реакции может варьироваться в очень широких пределах: от 10^{-3} (фотохимическое разложение метилбромиды) до 10^6 (цепная реакция водорода с хлором). В общем случае, чем более долгоживущей является активная частица, тем с большим квантовым выходом протекает фотохимическая реакция.

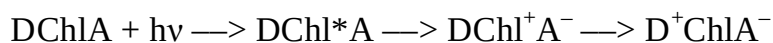
Самой важной реакцией для всего живого на Земле является реакция фотосинтеза. Эта фотохимическая реакция протекает в растениях с участием хлорофилла. Структура молекулы хлорофилла приведена ниже:



Процесс фотосинтеза составляют две стадии: световая, связанная с поглощением фотонов света, и значительно более медленная темновая стадия, представляющая собой ряд химических превращений, осуществляемых в отсутствии света. Суммарный процесс фотосинтеза заключается в окислении воды до кислорода и восстановлении диоксида углерода до углеводов:



Протекание данного окислительно-восстановительного процесса (связанного с переносом электронов) возможно благодаря наличию в реакционном центре хлорофилла Chl донора D и акцептора A электронов; перенос электронов происходит в результате фотовозбуждения молекулы хлорофилла:



Возникающие в данном процессе заряженные частицы D^+ и A^- принимают участие в дальнейших окислительно-восстановительных реакциях темновой стадии фотосинтеза.

Катализ

Скорость химической реакции при данной температуре определяется скоростью образования активированного комплекса, которая, в свою очередь, зависит от величины энергии активации. Во многих химических реакциях в

структуру активированного комплекса могут входить вещества, не являющиеся реагентами по уравнению реакции; очевидно, что в этом случае изменяется и величина энергии активации процесса. В случае наличия нескольких переходных состояний реакция будет идти в основном по пути с наименьшим активационным барьером.

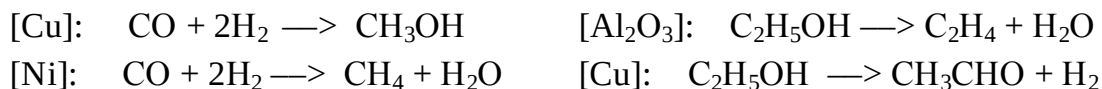
Катализ – явление изменения скорости химической реакции в присутствии веществ, состояние и количество которых после реакции остаются неизменными.

Различают *положительный* и *отрицательный* катализ (соответственно увеличение и уменьшение скорости реакции), хотя часто под термином «катализ» подразумевают только положительный катализ; отрицательный же катализ называют *ингибированием*.

Вещество, входящее в структуру активированного комплекса, но не являющееся реагентом, называется *катализатором*. Для всех катализаторов характерны такие общие свойства, как специфичность и селективность действия.

Специфичность катализатора заключается в его способности ускорять только одну реакцию или группу однотипных реакций и не влиять на скорость других реакций. Так, например, многие переходные металлы (платина, медь, никель, железо и т.д.) являются катализаторами для процессов гидрирования; оксид алюминия катализирует реакции гидратации и т.д.

Селективность катализатора – способность ускорять одну из возможных при данных условиях параллельных реакций. Благодаря этому можно, применяя различные катализаторы, из одних и тех же исходных веществ получать различные продукты. В следующей таблице катализаторы реакций приведены слева в скобках, а реакции, которые они ускоряют - правее:



Причиной увеличения скорости реакции при положительном катализе является уменьшение энергии активации при протекании реакции с участием катализатора (Рис. 29). На этом рисунке приведено сравнение энергетических профилей реакции с катализатором и без катализатора. Катализатор снижает энергию активации и направляет реакцию по другому пути, как минимум, с образованием двух переходных состояний (соответствующих двум максимумам на энергетическом профиле реакции с катализатором). Если переходные со-

стояния характеризуются более низкой энергией активации ($E_{A,k}$) по сравнению с реакцией в отсутствие катализатора (E_A), то альтернативная реакция протекает с более высокой скоростью, несмотря на образование большего числа промежуточных продуктов.

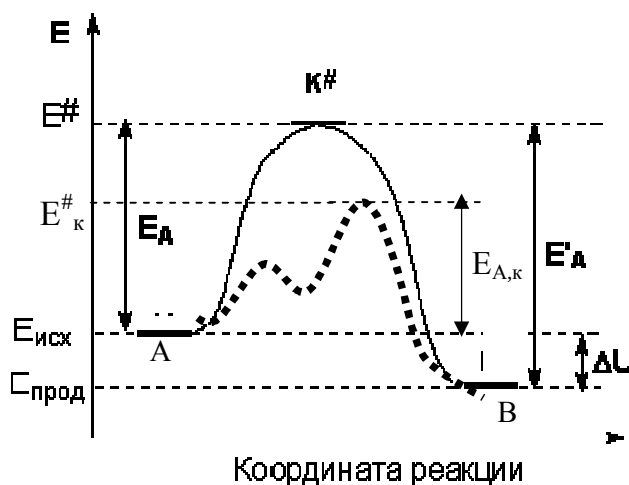


Рис.29. Сравнение энергетических профилей реакций без катализатора (сплошная линия) и с катализатором (пунктирная линия).

Утверждение о том, что катализатор снижает энергию активации, строго говоря, не корректно, так как реакция в присутствии катализатора не идентична исходной реакции. Это совершенно иной путь реакции, имеющий более низкий активационный барьер.

Поскольку, согласно уравнению Аррениуса (88), константа скорости химической реакции находится в экспоненциальной зависимости от величины энергии активации, уменьшение последней вызывает значительное увеличение константы скорости.

Необходимо отметить, что наличие катализатора не влияет на величину изменения термодинамического потенциала (ΔG или ΔF) в результате процесса и, следовательно, никакой катализатор не может сделать возможным самопроизвольное протекание термодинамически невозможного процесса (ΔG или ΔF которого больше нуля). Катализатор не изменяет величину константы равновесия для обратимых реакций; влияние катализатора в этом случае заключается только в ускорении достижения равновесного состояния, т.е. увеличения скоростей прямой и обратной реакций.

В зависимости от фазового состояния реагентов и катализатора, различают гомогенный и гетерогенный катализ. *Гомогенный катализ* – каталитические реакции, в которых реагенты и катализатор находятся в одной фазе. Наиболее распространенным типом гомогенного катализа является кислотный катализ, при котором в роли катализатора выступают ионы водорода H^+ . *Гетерогенный катализ* – каталитические реакции, идущие на поверхности раздела фаз, образуемых катализатором и реагирующими веществами. Механизм гетерогенно-каталитических процессов значительно более сложен, чем в случае гомогенного катализа.

Ферментативные реакции.

Уравнение Михаэлиса

Ферментативный катализ – каталитические реакции, протекающие с участием ферментов – биологических катализаторов белковой природы. Ферментативный катализ имеет две 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 Fe^{2+} , составляет 56 с^{-1} ; константа скорости этой же реакции, катализируемой ферментом каталазой, равна $3.5 \cdot 10^7$, 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.

На Рис.30 приведено сравнение энергетических профилей некаталитического и каталитического процессов. Энергия фермент-субстратного комплекса меньше энергии свободных субстратов (реагентов) на величину энергии ад-

сорбции субстратов на ферменте ($E_{адс}$). При этом энергия активации ферментативного процесса ($E_{A,ф}$) меньше энергии активации неферментативного процесса (E_A).

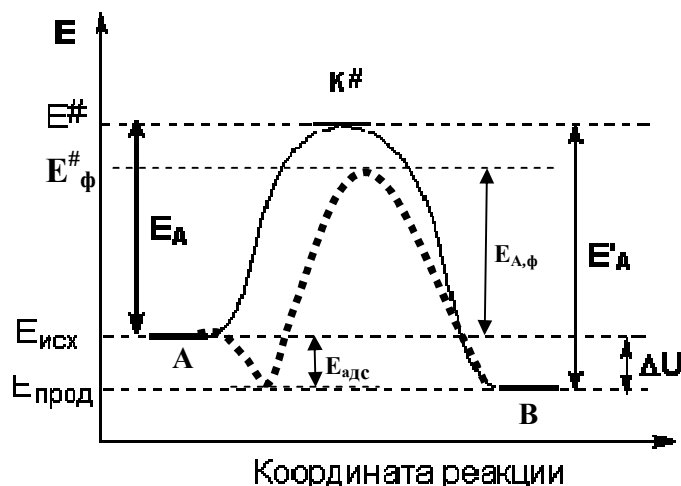
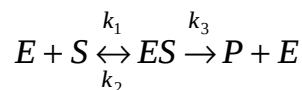


Рис.30. Сравнение энергетических профилей не каталитического (сплошная кривая) и ферментативного (пунктир) процессов.

Согласно общепринятым представлениям о механизме простейших ферментативных реакций, которые были предложены Михаэлисом и Метен, субстрат S и фермент E находятся в равновесии с очень быстро образующимся фермент-субстратным комплексом ES . Этот комплекс сравнительно медленно распадается на продукт реакции P и свободный фермент E . Таким образом, стадия распада фермент-субстратного комплекса на продукты реакции является лимитирующей.



Здесь k_1 – константа скорости образования фермент-субстратного комплекса, k_2 – константа скорости обратного процесса, k_3 – константа скорости распада фермент-субстратного комплекса. При этом $k_3 < k_1, k_2$.

Скорость реакции в целом определяется скоростью распада фермент-субстратного комплекса

$$w = k_3[ES]$$

Исходя из высказанных предположений, рассчитывается концентрация фермент-субстратного комплекса $[ES]$. Эти выкладки мы опустим, приведя лишь конечное выражение для скорости ферментативной реакции:

$$w = \frac{w_{\max} [S]}{K_M + [S]} \quad (89)$$

Это и есть классическое уравнение Михаэлиса-Ментен, которым и сегодня пользуются для описания кинетики ферментативных процессов. Здесь $w_{\max}$ – максимальная скорость ферментативной реакции $w_{\max} = k_3[ES]_{\max}$. K_M – константа Михаэлиса.

$$K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1}.$$

Рассмотрим, как упрощается уравнение Михаэлиса-Ментен при больших и малых концентрациях субстрата. Т.к. в знаменателе уравнения концентрация субстрата суммируется с константой Михаэлиса, будем их сравнивать:

а) малые концентрации субстрата: $[S] \ll K_M$

$$w = \frac{w_{\max} [S]}{K_M} = k' [S],$$

$$\text{где } k' = \frac{w_{\max}}{K_M}.$$

Т.е. при малых концентрациях субстрата скорость реакции пропорциональна концентрации субстрата.

б) большие концентрации субстрата: $[S] \gg K_M$

$$v = \frac{w_{\max} [S]}{[S]} = w_{\max}$$

в) $[S] = K_M$

$$w = \frac{w_{\max} [S]}{2[S]} = \frac{w_{\max}}{2}$$

Отсюда следует смысл константы Михаэлиса: она равна концентрации субстрата, при которой скорость реакции равна половине максимальной.

Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата представлена на Рис.31.

Константа Михаэлиса служит мерой сродства между субстратом и ферментом: чем меньше K_M , тем больше их способность к образованию фермент-субстратного комплекса.

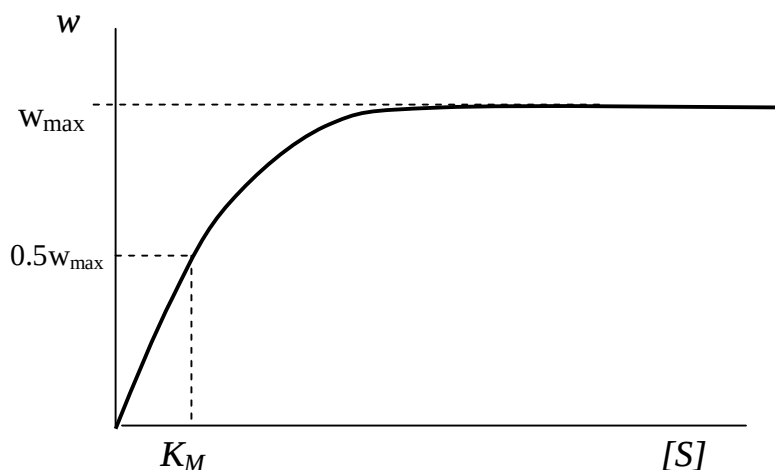


Рис. 31. Зависимость скорости ферментативной реакции w от концентрации субстрата $[S]$.

Характерной особенностью действия ферментов является также высокая чувствительность 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.

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Основные понятия

Коллоидная химия - раздел физической химии, изучающий двух- или многофазные системы, в которых хотя бы одна из фаз находится в высокодисперсном состоянии.

Фаза - часть системы одного состава, одинаковых физических и химических свойств, ограниченная от других частей поверхностью раздела. Систему, состоящую из одной фазы, а, следовательно, имеющую одинаковые свойства во всех ее точках, называют *гомогенной*. *Гетерогенная* система состоит из 2-х и более фаз. Гетерогенная система, в которой одна из фаз представлена в виде частиц микроскопических размеров, называется *микрогетерогенной* или *ультрамикрогетерогенной*. Эти два класса систем являются дисперсными системами. *Дисперсными* называются системы, состоящие из 2-х или более фаз, одна из которых состоит из отдельных мелких частиц (*дисперсная фаза*), распределенных в другой фазе (*дисперсионной среде*). Каждая частица состоит из достаточно большого числа молекул.

Все дисперсные системы можно разделить на 2 класса: *грубодисперсные* системы с размером частиц больше 10^{-7} м, и *коллоидные системы* (другое название – *золи*) с размером частиц 10^{-7} - 10^{-9} м. Системы с размером частиц менее 10^{-9} м обычно являются молекулярными (истинными) растворами.

Коллоидные системы характеризуются предельно высокой дисперсностью, т.е. степенью развития поверхности раздела. При раздроблении (диспергировании) дисперсной фазы, т.е. при возрастании ее дисперсности, увеличивается внутренняя поверхность раздела между фазами. При этом возрастает роль граничных слоев и связанных с ними особых явлений. Именно особые свойства раздела фаз и изучает коллоидная химия. Иногда коллоидную химию называют *химией поверхностных явлений*.

Дисперсность (S) представляет собой удельную поверхность дисперсной фазы и определяется соотношением

$$S = S_{1,2} / V,$$

где $S_{1,2}$ - площадь поверхности раздела между дисперсной фазой (1) и дисперсионной средой (2), V – объем дисперсной фазы. Таким образом, дисперсность обратно пропорциональна линейным размерам частиц и обладает размерностью см^{-1} .

Коллоидные системы весьма распространены в природе. К ним относятся различные ткани животного и растительного мира, почва.

Коллоидные системы можно классифицировать по агрегатному состоянию. В табл.3 приведены названия некоторых сочетаний дисперсионной среды и дисперсной фазы.

Таблица 3.

Классификация коллоидных систем по агрегатному состоянию

<i>Дисперсная фаза</i>	<i>Дисперсионная среда</i>	<i>Условное обозначение</i>	<i>Примеры дисперсных систем</i>
Жидкость	Газ	ж/г	Туман, облака, жидкие аэрозоли
Твердое тело	Газ	т/г	Дым, пыль, твердые аэрозоли
Газ	Жидкость	г/ж	Пены, газовые эмульсии
Жидкость	Жидкость	ж/ж	Эмульсии (молоко, латекс)
Твердое тело	Жидкость	т/ж	Суспензии, коллоидные растворы, гели, пасты
Газ	Твердое тело	г/т	Твердые пены, пористые тела (пенопласты, силикагель, пемза)
Жидкость	Твердое тело	ж/т	Жемчуг, опал
Твердое тело	Твердое тело	т/т	Цветные стекла, сплавы

К коллоидным систем близки и растворы высокомолекулярных соединений, которые, не являясь коллоидными в прямом смысле этого слова, по многим свойствам близки им. Размеры молекул высокомолекулярных соединений могут даже превышать размеры коллоидных частиц. Водные растворы многих полимеров, например, белков, реально не являются однофазными системами, а микрогетерогенными, т.к. включают гидрофобные области внутри белковых

глобул. С другой стороны, в разбавленных растворах высокомолекулярные соединения раздроблены до молекул и, следовательно, эти растворы не могут быть отнесены к типичным коллоидным системам. Растворы высокомолекулярных соединений объединяют свойства и коллоидных систем, и истинных растворов.

Кроме того, любые вещества при определенных условиях могут быть в коллоидном состоянии.

Получение дисперсных систем

Коллоидные системы по степени дисперсности занимают промежуточное положение между истинными растворами (молекулярно- или ионно-дисперсными системами) и грубодисперсными системами. Поэтому существуют две группы методов получения дисперсных систем: 1 группа – диспергирование, т.е. размельчение частиц дисперсной фазы грубодисперсных систем, 2 группа основана на процессах агрегации (конденсации), в которых молекулы под действием сил сцепления объединяются и дают сначала зародыш новой фазы, а затем – настоящие частицы новой фазы

Еще одним необходимым условием получения золей, помимо доведения размеров частиц до коллоидных, является наличие в системе стабилизаторов – веществ, препятствующих процессу самопроизвольного укрупнения коллоидных частиц.

Дисперсионные методы

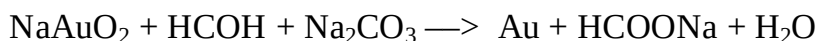
Дисперсионные методы основаны на раздроблении твердых тел до частиц коллоидного размера и образовании таким образом коллоидных растворов. Процесс диспергирования осуществляется различными методами: механическим размалыванием вещества коллоидных мельницах, электродуговым распылением металлов, дроблением вещества при помощи ультразвука.

Методы конденсации

Вещество, находящееся в молекулярно-дисперсном состоянии, можно перевести в коллоидное состояние при замене одного растворителя другим – *т.е. методом замены растворителя*. В качестве примера можно привести получение золя канифоли, которая не растворяется в воде, но хорошо растворима в этаноле. При постепенном добавлении спиртового раствора канифоли к воде

происходит резкое понижение растворимости канифоли, в результате чего образуется коллоидный раствор канифоли в воде. Аналогичным образом может быть получен гидрозоль серы.

Коллоидные растворы можно получать также и методом *химической конденсации*, основанном на проведении химических реакций, сопровождающихся образованием нерастворимых или малорастворимых веществ. Для этой цели используются различные типы реакций – разложения, гидролиза, окислительно-восстановительные и т.д. Так, красный золь золота получают восстановлением натриевой соли золотой кислоты формальдегидом:



Молекулярно кинетические свойства дисперсных систем

Для раздробленных частиц характерно *броуновское движение*. Оно тем интенсивнее, чем меньше диаметр частиц и меньше вязкость среды. При диаметре частиц, равном 3-4 мкм, броуновское движение выражается в виде их дрожания или легкого колебания около некоторого центра; у более мелких частиц оно усиливается и, наконец, у ультрамикроскопических частиц - переходит в зигзагообразное перемещение (частицы постоянно перемещаются, резко изменяя свое направление). Одно из свойств броуновского движения - его полная независимость от времени, т.к. оно является следствием теплового движения молекул. Молекулярно-кинетическая теория показывает, что в одну секунду коллоидная частица может изменять направление 10^{20} раз. Броуновское движение имеет ту же природу (молекулярно-кинетическую), что и диффузия. *Диффузия* - самопроизвольно протекающий в системе процесс выравнивания концентраций молекул, ионов и коллоидных частиц под влиянием их теплового хаотического движения. Диффузия - макроскопическое проявление (броуновское движение - микроскопическое) теплового движения молекул; эти процессы идут тем быстрее, чем выше температура. Диффузия необратима; она протекает до полного выравнивания концентраций, т.к. хаотическое распределение частиц отвечает максимальной энтропии системы.

Оптические свойства коллоидных систем

Для коллоидных систем характерно матовое (обычно голубоватое) свечение, которое можно наблюдать на темном фоне при пропускании через них пучка света. Это свечение называется *опалесценцией*. С опалесценцией связано характерное для коллоидных систем явление – *эффект Тиндаля*: при пропускании пучка света через коллоидный раствор с направлений, перпендикулярных лучу, наблюдается образование в растворе светящегося конуса.

Явление опалесценции связано с тем, что коллоидные частицы рассеивают свет. Рассеянный голубоватый свет можно наблюдать сбоку на темном фоне по всем направлениям от возбуждающего луча света. При поглощении кванта света в частицах диэлектриков возникают индуцированные диполи, становящиеся новыми источниками излучения, и рассеянный свет испускается в разных направлениях.

От чего зависит интенсивность рассеянного света?

Рассеяние света тем значительнее, чем крупнее частицы, т.е. зависит от *объема* коллоидной частицы V . На интенсивность рассеяния света оказывает влияние его *длина волны*. Преимущественно рассеивается коротковолновое излучение (интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна длине волны возбуждающего света в четвертой степени l^4). Поэтому при освещении белым светом, который можно рассматривать как смесь лучей различной длины волны, рассеянный свет богаче коротковолновым излучением, а прошедший через коллоидную систему – длинноволновым. Интенсивность рассеянного света находится в прямой зависимости от *разности показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды* ($n_{\text{дисп. фазы}} - n_{\text{дисп. среды}}$). (Рассеяние всегда связано с оптическими неоднородностями среды). При равенстве показателей преломления система практически не рассеивает свет. И, наконец, интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна *концентрации коллоидных частиц* C . Последнее относится только к области небольших концентраций.

Все эти характеристики коллоидного раствора связаны в уравнении Рэлея, которое описывает процесс дифракционного светорассеяния на частицах, размер которых значительно меньше длины волны.

$$I = \frac{24\pi p^2 V^2 A^2}{l^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + n_1^2} \right)$$

Здесь I - интенсивность рассеянного единицей объема света с числом частиц в единице объема ν , объемом частицы V , длиной волны λ и амплитудой A падающего излучения и показателями преломления дисперсионной фазы и дисперсионной среды n_1 и n_2 соответственно.

На явлении рассеяния основаны методы наблюдения за поведением коллоидных систем - определение их концентрации, размеров и форм частиц. Приборы, для определения концентрации коллоидных частиц носят название нефелометров.

Молекулярные взаимодействия и особые свойства поверхности раздела фаз. Поверхностное натяжение

Поверхность раздела фаз всегда является местом возникновения силового поля вследствие некомпенсированности молекулярных сил в межфазном пространстве.

Рассмотрим жидкость, над которой находится воздух. На молекулу этой жидкости, находящуюся в ее толще, со стороны окружающих молекул действуют силы притяжения, уравновешивающие друг друга; равнодействующая сил притяжения равна нулю. На молекулу же, находящуюся на границе воздух-жидкость сверху и снизу действуют разные по величине силы. Притяжение со стороны воздуха меньше, чем со стороны молекул жидкости. Равнодействующая всех сил (т.е. *сила поверхностного натяжения*) направлена вниз нормально к поверхности жидкости. Действию таких некомпенсированных сил подвержены молекулы, располагающиеся в поверхностном слое жидкости, равном по толщине радиусу сферы притяжения (слой, толщиной в несколько молекул, порядка 10^{-7} см). Мерой напряженности такого молекулярно-силового поля является межфазное поверхностное натяжение s , Дж/м².

Поверхностное натяжение s есть избыток энергии (по сравнению со свободной энергией в глубине каждой из соприкасающихся фаз) на единицу площади раздела фаз S . Поверхностное натяжение представляет собой частные производные термодинамических потенциалов по площади раздела фаз.

$$s = \left(\frac{\partial U}{\partial S_{1,2}} \right)_{V,S};$$

$$s = \left(\frac{\partial H}{\partial S_{1,2}} \right)_{p,S};$$

$$s = \left(\frac{\partial F}{\partial S_{1,2}} \right)_{V,T};$$

$$s = \left(\frac{\partial U}{\partial S_{1,2}} \right)_{p,T_i}$$

Возможны и другие способы введения поверхностного натяжения: Поверхностное натяжение – работа W , необходимая для увеличения площади раздела фаз на единицу:

$$s = \frac{dW}{dS_{1,2}}$$

Поверхностное натяжение – сила F' , действующая на единицу длины поверхностного слоя

$$s = \frac{\partial F'}{\partial l}$$

Единицы изменения поверхностного натяжения – Дж/м² или н/м.

Рассмотрим для определенности условия $T=const$, $V=const$. В этом случае условием возможности процесса является $dF < 0$.

Для большинства неассоциированных однокомпонентных жидкостей наблюдается линейное падение поверхностного натяжения с ростом температуры в довольно широком температурном интервале. Отклонения от линейности наблюдаются только при температуре, на несколько градусов ниже критической ($T_{кр.}$). При критической температуре поверхностное натяжение обращается в ноль.

Самопроизвольное изменение избытка свободной энергии поверхностного слоя

$$(dF = s_{1,2} ds + s d s_{1,2} < 0)$$

может идти двумя путями:

1) Поверхностное натяжение s постоянно, изменяется только площадь поверхности $s_{1,2}$.

2) Площадь поверхностного слоя $s_{1,2}$ постоянна, изменяется только поверхностное натяжение s .

К первой категории возможных процессов относятся те, в которых значение поверхностного натяжения постоянно, но может меняться только величина поверхности раздела. Примером таких процессов является стремление капли жидкости принять форму шара (удовлетворяющую условию минимума замкнутой поверхности при данном объеме).

Во втором случае, когда поверхность раздела закреплена, все самопроизвольные процессы сводятся к уменьшению поверхностного натяжения. Такими являются все адсорбционные процессы, т.е. явления сгущения в поверхностном слое массы компонентов, понижающих своим присутствием поверхностное натяжение. Самопроизвольный процесс понижения поверхностного натяжения будет продолжаться до тех пор, пока поверхностное натяжение не достигнет минимального значения, возможного в данных условиях.

Адсорбция. Уравнение Гиббса

Адсорбцией называется явление самопроизвольного сгущения в поверхностном слое массы вещества, понижающего своим присутствием поверхностное натяжение. Величина адсорбции (Γ , моль/м²) определяется как избыток данного (адсорбирующегося) компонента, приходящегося на единицу площади поверхностного слоя, т.е. избыточная концентрация адсорбированного вещества в объеме поверхностного слоя (V , м³) по сравнению с концентрацией в таком же объеме в глубине фазы.

Связь между адсорбцией и понижением поверхностного натяжения дается *уравнением Гиббса*:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{ds}{dC},$$

где Γ - адсорбция, C – концентрация адсорбирующихся веществ, R – универсальная газовая постоянная, T - абсолютная температура, s - поверхностное натяжение.

Величина $\frac{ds}{dC}$ является мерой поверхностной активности вещества. Когда $\frac{ds}{dC} < 0$, $\Gamma > 0$, т.е. вещество поверхностно-активно и положительно адсорбируется на данной межфазной поверхности раздела. Если $\frac{ds}{dC} > 0$, то $\Gamma < 0$, и вещество поверхностно инактивно, т.е. своим присутствием должно вызывать повышение поверхностного натяжения, и поэтому не адсорбируется на поверхности раздела фаз (в этих случаях имеет место адсорбция растворителя).

Адсорбция на границе твердое тело – газ

При адсорбции газов на твердых телах описание взаимодействия молекул адсорбата (вещества, которое адсорбируется) и адсорбента (вещества, которое адсорбирует) представляет собой весьма сложную задачу, поскольку характер их взаимодействия, определяющий характер адсорбции, может быть различным. Поэтому обычно задачу упрощают, рассматривая два крайних случая, когда адсорбция вызывается физическими или химическими силами – соответственно физическую и химическую адсорбцию.

Физическая адсорбция возникает за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Она характеризуется обратимостью и уменьшением адсорбции при повышении температуры, т.е. экзотермичностью, причем тепловой эффект физической адсорбции обычно близок к теплоте сжижения адсорбата (10 – 80 кДж/моль). Таковой является, например, адсорбция инертных газов на угле.

Химическая адсорбция (хемосорбция) осуществляется путем химического взаимодействия молекул адсорбента и адсорбата. Хемосорбция обычно необратима; химическая адсорбция, в отличие от физической, является локализованной, т.е. молекулы адсорбата не могут перемещаться по поверхности адсорбента. Так как хемосорбция является химическим процессом, требующим энергии активации порядка 40 – 120 кДж/моль, повышение температуры способствует

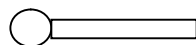
её протеканию. Примером химической адсорбции является адсорбция кислорода на вольфраме или серебре при высоких температурах.

Следует подчеркнуть, что явления физической и химической адсорбции чётко различаются в очень редких случаях. Обычно осуществляются промежуточные варианты, когда основная масса адсорбированного вещества связывается сравнительно слабо и лишь небольшая часть – прочно. Например, кислород на металлах или водород на никеле при низких температурах адсорбируются по законам физической адсорбции, но при повышении температуры начинает протекать химическая адсорбция.

Адсорбция из растворов. Поверхностно-активные вещества (ПАВ)

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) уменьшают поверхностное натяжение. Молекулы ПАВ, адсорбирующихся на границе водный раствор-пар, состоят из 2-х частей: активной полярной группы, являющейся носителем дипольного момента, от которого зависит интенсивность молекулярного взаимодействия (например, группы $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NO}$ и др.), и неполярной части, обладающей весьма слабым молекулярно-силовым полем (углеводородной цепи, состоящей, например, из $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n -$ групп).

Схематически молекулу ПАВ можно изобразить в следующем виде: полярная часть - в виде головки, неполярная – в виде хвостика.



При адсорбции на поверхности раздела, водный раствор-воздух активная полярная группа, обнаруживающая большее сходство с полярной фазой 1 (водой), будет втягиваться в воду, тогда как неполярная углеводородная цепь независимо от полярной части будет выталкиваться в неполярную фазу (воздух) (Рис. 32а). Увеличение количества ПАВ в растворе приводит к заполнению поверхности молекулами ПАВ (Рис. 32б).

Взаимодействия между полярными молекулами и полярными частями молекул относятся к гидрофильным, основа которых – *электростатические взаимодействия*. Взаимодействия между неполярными молекулами и частями

неполярных молекул относятся к гидрофобным. Основа гидрофобных взаимодействий – *дисперсионные взаимодействия*, определяющиеся флуктуациями электронной плотности атомов, составляющих молекулу, в результате чего формируются мгновенные диполи. В дисперсионные взаимодействия входят и магнитные взаимодействия, возникающие между орбитальными и спиновыми моментами электронов соседних атомов, которые формируются в результате вращения электронов вокруг ядер (орбитальный момент) и вокруг собственной оси (спиновый момент). Дисперсионные взаимодействия возникают между всеми молекулами (полярными и неполярными), однако, для неполярных молекул они являются единственными. Силы гидрофильных взаимодействий на порядки больше, чем гидрофобных.

Природа гидрофобных взаимодействий не только энергетическая, но и энтропийная. Углеводородные цепи, располагающиеся в воде, при выходе из объема водной фазы вызывают значительное повышение энтропии воды (а также всей системы в целом) вследствие уменьшения содержания «упорядоченной» воды.

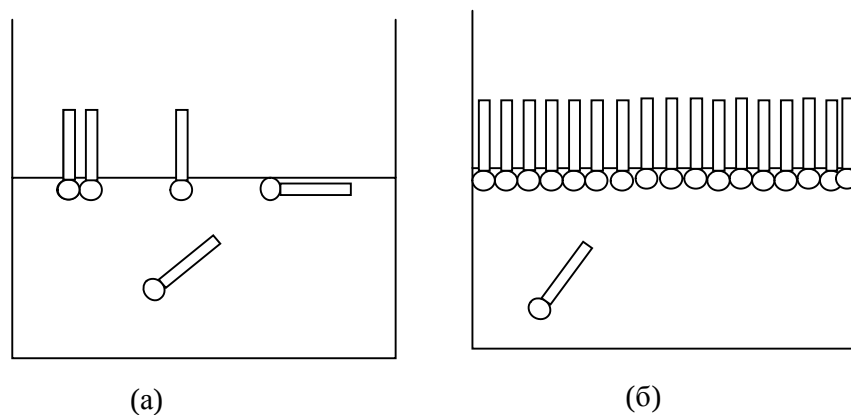


Рис.32. Адсорбция молекул ПАВ на поверхности воды при малых концентрациях ПАВ (а) и концентрациях, близких Критической Концентрации Мицеллообразования (ККМ) (б).

Зависимость поверхностного натяжения воды от концентрации ПАВ приведена на Рис.33. Когда абсорбционный слой насыщен, поверхность воды оказывается полностью покрытой молекулами углеводорода (Рис.б) , поверхностное натяжение воды падает до значения поверхностного натяжения предельных углеводородов (σ_y).

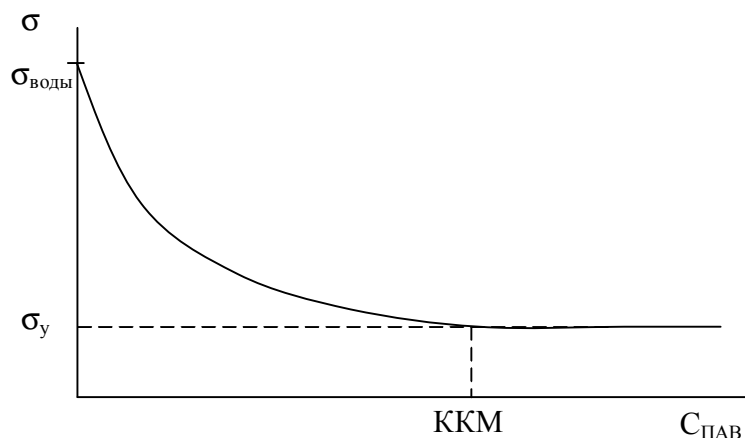


Рис.33. Зависимость поверхностного натяжения воды σ от концентрации ПАВ, $C_{\text{ПАВ}}$.

Следует знать, что ПАВ характеризуются специфическими особенностями:

- 1) Способностью понижать поверхностное и межфазное натяжение в очень разбавленных растворах вследствие адсорбции и ориентации молекул на поверхности раздела;
- 2) незначительной величиной максимально возможной концентрации их в растворе в молекулярной форме;
- 3) образование *мицелл* выше определенной так называемой *критической концентрации мицеллообразования (ККМ)* (см. Рис.33);
4. *Сольюбилизацией* (гидрофобным связыванием) водно-нерастворимых веществ внутри мицелл.

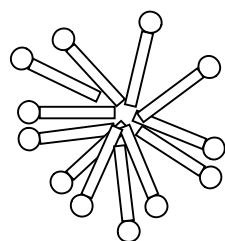
Мицеллообразование

Как и адсорбция, явление *мицеллообразования*, связано с молекулярными взаимодействиями ее полярных молекул (частей молекул) и гидрофобными сцеплениями углеводородной цепи.

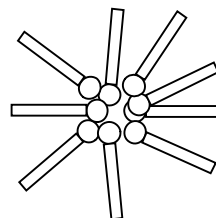
Выше ККМ системы вода – ПАВ представляют собой коллоидные системы.

Молекулы ПАВ являются основными составляющими моющих средств. В области малых концентраций выше ККМ мицеллы мыла достаточно симметричны, сохраняют сфероидальную форму и равномерно покрыты с поверхности гидратированными группами. Это означает, что мицеллы вполне стабилизированы. Их межфазное натяжение - удельная свободная поверхностная энергия на границе с окружающей дисперсионной средой - близко к 0. Они не могут поэтому взаимодействовать друг с другом, образуя анизометрические цепочки или пространственные сетки. При дальнейшем возрастании концентрации выше некоторого критического значения мицеллы, становясь все более и более асимметричными, вызывают появление ярко выраженной аномалии вязкости.

Строение мицелл в полярном (в воде) и неполярном (в углеводороде) растворителях приведено ниже.



в воде



в углеводороде.

Одна из особенностей ПАВ в коллоидных дисперсиях (т.е. при концентрациях водного раствора выше ККМ) состоит в их способности обратимо *солюбилизировать* (растворять) углеводороды или вообще гидрофобные вещества, практически нерастворимые в воде, в ядрах мицелл. Солюбилизация характеризуется равновесным распределением гидрофобного вещества между двумя фазами: истинным водным раствором мылообразных ПАВ и внутренними частями (ядрами) мицелл коллоидной фазы. Явление солюбилизации определяет моющие свойства мыл - способность удалять с поверхностей гидрофобные вещества, нерастворимые в чистой воде.

Белковые вещества, существенно отличаясь по своей химической природе от обычных мыл и являясь высокомолекулярными соединениями, имеют с мылами общее свойство - они обладают поверхностной активностью, а вследствие этого - и солюбирующей способностью. Явление солюбилизации (гидрофобного связывания) в белковых системах представляет большой интерес как с

точки зрения строения белка, так и в отношении изучения биологически важных процессов переноса и обмена веществ в организме. Сольюбилизация углеводов в растворах белков, как и в случае мицеллярных растворов мыл, связана с проникновением углеводов в неполярные ядра белковых структур. Явление сольюбилизации является составной частью ферментативного катализа. Биологические катализаторы белковой природы (ферменты) имеют гидрофобные «карманы», которые обычно являются активными центрами ферментов, где происходят химические реакции. Благодаря явлению сольюбилизации субстраты этих реакций «затягиваются» в активные центры и упорядочиваются оптимальным для реакции образом.

В связи с исследованием сложных биологических мембран, их свойств и функций, особый интерес представляет поведение глобулярных белков на границе раздела фаз. Белки, являясь поверхностно-активными веществами, адсорбируются на поверхности раздела различных твердых и жидких фаз. При адсорбции они ориентируются неполярными группами в менее полярную фазу, а полярными группами - к воде. Формирование адсорбционного слоя высокомолекулярных соединений протекает во времени, в отличие от низкомолекулярных ПАВ, для которых образование равновесного слоя происходит практически мгновенно. Временная зависимость формирования адсорбционного слоя и возникновение прочного межфазного слоя из высокомолекулярных соединений обусловлена замедленной диффузией адсорбирующихся макромолекул и медленной ориентацией их на границе раздела фаз. Отличие адсорбции высокомолекулярных соединений от низкомолекулярных ПАВ заключается также в следующем: Адсорбция низкомолекулярных ПАВ полностью обратима, а высокомолекулярных – необратима. Высокомолекулярные вещества после определенного промежутка времени образуют пленки на поверхности водного раствора. Вместе с тем, некоторые сегменты высокомолекулярных белков на поверхности могут оставаться подвижными.

Двойной электрический слой и электрокинетические явления

При рассмотрении строения мицеллы было показано, что на поверхности коллоидных частиц образуется двойной электрический слой (ДЭС). Первая теория строения ДЭС была разработана Гельмгольцем и Перреном; в их представлении двойной электрический слой подобен плоскому конденсатору, внутренняя обкладка которого находится в твердой фазе, а внешняя – в жидкости параллельно поверхности ядра на расстоянии порядка диаметра иона. Потенциал электрического поля внутри ДЭС ϕ в этом случае линейно уменьшается с увеличением расстояния от поверхности r (Рис. 34а). Позднее Гуи и Чепмен предложили другую модель, согласно которой противоионы, благодаря тепловому движению, образуют вблизи твердой поверхности ядра диффузную ионную атмосферу. Уменьшение электрического потенциала ДЭС ϕ с увеличением расстояния r в этом случае происходит нелинейно (Рис. 34б).

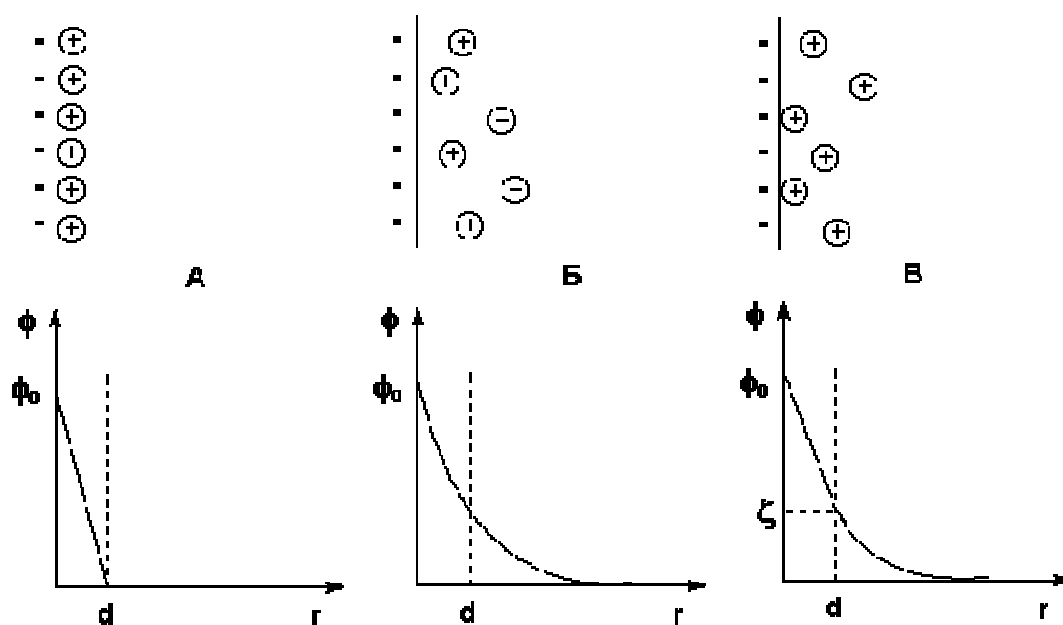


Рис. 34. Строение ДЭС: а) – по Гельмгольцу и Перрену, б) – по Гуи и Чепмену, в) – по Штерну. Вверху – схема расположения противоионов, внизу – зависимость потенциала от расстояния

Предложенная Штерном модель строения ДЭС объединяет ранние модели, учитывая как адсорбцию противоионов, так и их тепловое движение. Согласно этой модели, являющейся в настоящее время *общепринятой*, часть противоионов находится на расстояниях порядка диаметра иона от поверхности ядра, образуя *слой Гельмгольца* (адсорбционный слой противоионов), а другая часть

образует *диффузный слой*. Потенциал диффузной части двойного электрического слоя называют *электрокинетическим потенциалом* и обычно обозначают греческой буквой ζ (дзета) и называют поэтому *дзета-потенциалом*. Поскольку ζ -потенциал пропорционален заряду коллоидной частицы, агрегативная устойчивость золя пропорциональна его величине.

Если поместить золь в постоянное электрическое поле, то, как и в растворах электролитов, заряженные частицы будут двигаться к противоположно заряженным электродам: коллоидная частица с адсорбированными на ней противоионами – в одну сторону, противоионы диффузного слоя – в другую. Сила, с которой электрическое поле действует на частицы и, следовательно, скорость движения частиц, очевидно, будет пропорциональна ζ -потенциалу. Движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле называется электрофорезом. Электрофорез – пример *электрокинетических явлений*.

Величина ζ -потенциала связана со скоростью движения частиц дисперсной фазы при электрофорезе U , напряженностью электрического поля E , вязкостью среды η , диэлектрической проницаемостью дисперсионной среды ε уравнением Гельмгольца-Смолуховского):

$$x = \frac{Kph U}{eE}$$

Здесь K – постоянная, зависящая от формы частиц дисперсной фазы; для сферических частиц $K = 6$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горшков В.И., Физическая химия / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов.- М.: изд-во МГУ, 1986.- 264 с.
2. Левченков С.И. Физическая и коллоидная химия [Электронный ресурс] / С.И. Левченков.- Режим доступа:
http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/PhCol_Lc.html
3. Курс физической химии/ Под ред. Я.И.Герасимова. - М.: Химия, 1969, т.1, 2 -314с.
4. Николаев Л.А. Физическая химия / Л.А. Николаев.- М.:Выш.шк., 1979.- 371 с.

5. Киреев В.А. Курс физической химии / В.А.Киреев В.А. - М.:Химия, 1975.- 775 с.
6. Чанг О. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. О. Чанг.- М.: Мир, 1980.- 662 с.
7. Кожевникова О.В. Лекции по энзимологии. Учебник для студентов четвертого курса факультета медицинской биотехнологии УдГУ.2003, [Электронный ресурс] / О.В. Кожевникова Режим доступа:
<http://www.distedu.ru/edu2/index.php>
8. Кольман Я. Наглядная биохимия [Электронный ресурс] /Кольман Я., Рем К.-Г., М: Мир, 2000. Режим доступа:
http://yanko.lib.ru/books/biolog/nagl_biochem/index.htm
9. Захарченко В.Н. Коллоидная химия / В.Н. Захарченко.- М: Химия, 1985. - 300 с.
- 10.Измайлова В.Н. Коллоидная химия и химия высокомолекулярных соединений / В.Н. Измайлова, В.С. Пшежецкий. Методические указания. Под ред. В.Н.Измайловой, изд-во МГУ, 1988.- 48 с.