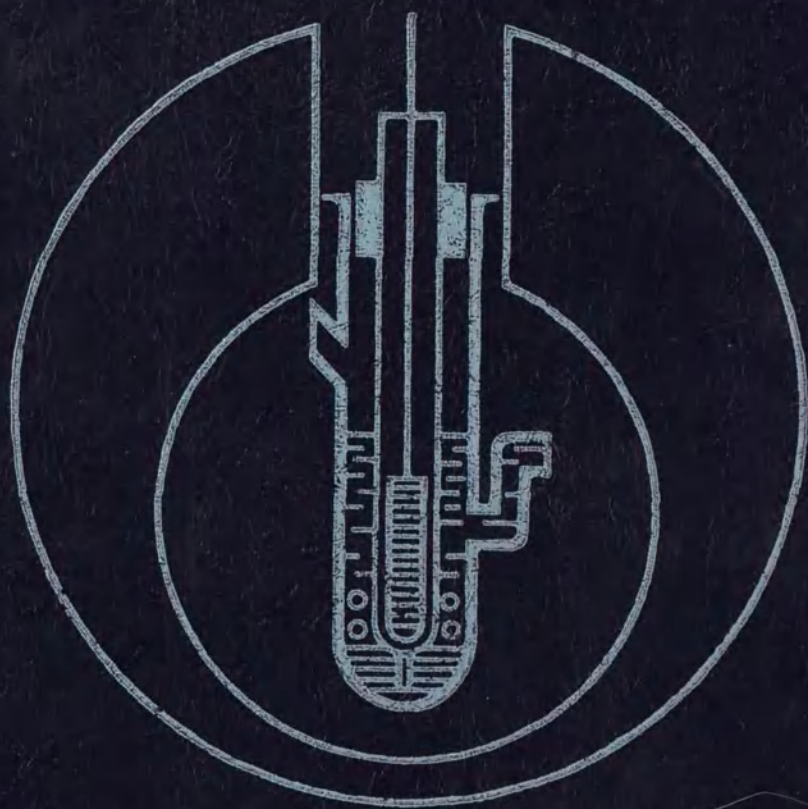


ФИЗИЧЕСКАЯ
И
КОЛЛОИДНАЯ
ХИМИЯ



ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

ДОПУЩЕНО МИНИСТЕРСТВОМ ПРОСВЕЩЕНИЯ СССР
В КАЧЕСТВЕ УЧЕБНОГО ПОСОБИЯ ДЛЯ СТУДЕНТОВ
ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ
ПЕДАГОГИЧЕСКИХ ИНСТИТУТОВ



МОСКВА • ПРОСВЕЩЕНИЕ • 1986

ББК 24.5
Ф50

Д. П. ДОБЫЧИН, Л. И. КАДАНЕР, В. В. СЕРПИНСКИЙ,
Т. М. БУРКАТ, Е. Ш. ГАНЕЛИНА, В. И. ЛОВОВ.

Рецензенты: кафедра химии Воронежского педагогического института (зав. кафедрой, доктор хим. наук, профессор В. П. Задорожный), кафедра физической химии Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева (зав. кафедрой, доктор хим. наук, профессор И. В. Кудряшов).

Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие для
Ф50 студентов хим. и биол. спец. пед. ин-тов /Д. П. Добычин,
Л. И. Каданер, В. В. Серпинский и др. — М.: Просвеще-
ние, 1986. — 463 с., ил.

Содержание книги соответствует программам для педагогических институтов по специальностям «химия» и «химия и биология». Будущему учителю химии для квалифицированного изложения многообразного фактического материала, предусмотренного программой средней школы, необходимо усвоить теоретические основы физической и коллоидной химии. Данный курс будет способствовать формированию у студентов практических умений, навыков современного химического лабораторного эксперимента, умения ставить количественные практические работы, графически обрабатывать полученные результаты.

Д $\frac{4309000000-222}{103(03)-86}$ 236-85

ББК 24.5 + 24.6
541

© Издательство «Просвещение», 1986

ПРЕДИСЛОВИЕ

Изучение основ физической и коллоидной химии имеет фундаментальное значение для подготовки будущих учителей химии.

Курс физической химии открывает огромные возможности для формирования научного мировоззрения, на основе конкретного материала, способствует подготовке будущего учителя к проведению идейно-политической и воспитательной работы в школе.

Будущему учителю химии для квалифицированного изложения многообразного фактического материала, предусмотренного программой средней школы, необходимо усвоить теоретические основы, изучаемые в курсе физической и коллоидной химии. Необходимость знания основ физической химии будущим учителем обуславливается и все увеличивающимся значением отдельных ее разделов, включаемых в программу курса средней школы и составляющих его теоретическую базу. На основе физико-химических закономерностей должны рассматриваться химико-технологические и металлургические процессы. Теоретические знания требуются и для успешного изложения факультативных курсов в средней школе. И наконец, знание физической и коллоидной химии необходимо учителю химии и биологии для глубокого понимания физиологических процессов, протекающих в организме растений, человека и животных.

Курс физической и коллоидной химии должен также способствовать формированию у учителя навыков современного химического лабораторного эксперимента, умения ставить количественные практические работы, графически обрабатывать полученные результаты и производить необходимые расчеты.

Главы I—III написаны В. В. Серпинским, глава IV — Л. И. Каданером, глава V — В. В. Серпинским и Е. Ш. Ганелиной, глава VI — Б. И. Лобовым, глава VII — Т. М. Буркат, главы VIII и IX — Д. П. Добычиным, X — XV — Л. И. Каданером, главы XVI — XVIII — Т. М. Буркат, глава XIX — Л. И. Каданером.

Книга рассчитана на студентов педагогических институтов по двум специальностям: «химия»; «химия и биология». Некоторые абзацы соответствуют только программе по специальности «химия» и могут быть пропущены студентами, обучающимися по специальности «химия и биология». Эти абзацы отмечены знаками: ▲ (начало соответствующих абзацев) и ▼ (конец этих абзацев).

ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия — наука, которая изучает общие закономерности химических процессов. Она является теоретической основой всей химической науки и технологии химических производств, различных технологических процессов, которые применяются в нехимических отраслях промышленности. Физическая химия обобщает огромный экспериментальный и теоретический материал, полученный в разных разделах химии, и тем самым способствует их дальнейшему развитию. Физико-химические методы анализа и контроля производства дают возможность получать результаты значительно быстрее и точнее, облегчают передачу необходимой информации управляющим электронно-вычислительным машинам.

Физическая химия тесно связана с физикой. Она изучает и устанавливает количественные взаимосвязи между химическими процессами и физическими параметрами системы. Изучение физической химии способствует диалектико-материалистическому пониманию процессов, протекающих в окружающем нас мире.

Истоки физической химии берут свое начало в XVIII в., когда М. В. Ломоносов впервые прочитал курс и написал трактат «Курс истинной физической химии». Как самостоятельная научная дисциплина физическая химия окончательно сформировалась в России, когда Н. Н. Бекетов, впервые в истории химии начал читать в Харькове университетский курс «Соотношение физических и химических явлений между собой» (1860 г.) и «Физическая химия» (1865 г.).

Значительный вклад в развитие физической химии внесли русские ученые: Г. И. Гесс (1802—1850 гг.) — автор выдающихся исследований по термохимии, Д. И. Менделеев (1834—1907 гг.), В. Ф. Алексеев (1852—1919 гг.), И. А. Каблуков (1857—1942 гг.) — своими работами в области теории растворов, Н. С. Курнаков (1860—1941 гг.) — основоположник физико-химического анализа, Н. А. Шилов (1872—1930 гг.) — в области адсорбции и химической кинетики, В. А. Кистяковский (1865—1952 гг.) — в электрохимии.

Для развития физической химии огромное значение имели исследования М. Фарадея (1791—1867 гг.) в электрохимии, Дж. Гиббса (1839—1903 гг.) — основоположника химической термодинамики, В. Нернста (1864—1941 гг.) в термодинамике и

электрохимии, Св. Аррениуса (1859—1927 гг.) — создателя теории электролитической диссоциации, Я. Вант-Гоффа в области растворов, химической кинетики и химического равновесия, В. Оствальда (1853—1932 гг.) в области адсорбции и поверхностных явлений.

Советские академики Н. Н. Семенов, А. Н. Фрумкин, П. А. Ребиндер, В. А. Каргин, М. М. Дубинин внесли огромный вклад в развитие химической кинетики, электрохимии, адсорбции, поверхностных явлений, физической химии высокомолекулярных соединений.

Формирование коллоидной химии — части физической химии, которая уже давно выделилась в самостоятельную науку, связано с именами Т. Грэма, М. Смолуховского, А. Эйнштейна, Ж. Перрена, Г. Сврдберга, Г. Р. Кройта, а также русских ученых: Ф. Ф. Рейса, И. Г. Борцова, А. В. Думанского, Н. П. Пескова, С. М. Липатова, Б. В. Дерягина.

В физической и коллоидной химии широко используется термодинамический метод, который дает возможность решать ряд важных задач, связанных с превращениями различных видов энергии, которыми сопровождаются химические процессы и фазовые переходы, а также с направлением химических процессов и равновесием. Не менее широко используется статистический метод для решения задач химической кинетики, равновесия и его смещения, кинетики адсорбционных и электрохимических процессов, кинетики процессов, протекающих в дисперсных системах. Ознакомление с указанными основополагающими методами, а также с другими физическими и физико-химическими методами исследования, которые излагаются в настоящем курсе, будет способствовать существенному повышению теоретического уровня знаний будущего учителя.

Глава I. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

§ 1. ПРЕДМЕТ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Важнейшие задачи физической химии сводятся в самом общем виде к следующему: к изучению общих законов строения веществ, изучению условий, определяющих состояние равновесия химической системы, нахождению закономерностей, определяющих принципиальную возможность перехода из одного равновесного состояния в другое, и, наконец, к исследованию реальных процессов такого перехода, т. е. процессов химических превращений. Две из этих задач, а именно изучение равновесных состояний и общих законов, определяющих возможность перехода из одного равновесного состояния в другое, составляют предмет раздела физической химии, который называется химической термодинамикой. В химической термодинамике рассматриваются приложения одного из больших разделов общей физики — термодинамики — к химическим явлениям.

Истоки термодинамики восходят к середине XVIII в. к замечательным исследованиям М. В. Ломоносова. Однако только после изобретения поршневых паровых машин (а в дальнейшем и других тепловых машин — двигателей внутреннего сгорания, паровых турбин) возникла практическая необходимость в создании теории этих машин, что привело в первой четверти XIX в. к созданию новой науки — термодинамики.

Работы С. Карно, Р. Майера, Дж. Джоуля, Г. Гельмгольца и др. позволили Р. Клаузиусу и В. Кельвину во второй половине XIX в. придать термодинамике стройную форму. Были сформулированы два постулата, получившие название начал термодинамики, многочисленные следствия из которых и составили содержание термодинамики. Сами постулаты были обобщением огромного практического опыта, накопленного человечеством. При этом вначале термодинамика оставалась в значительной степени только теорией тепловых машин.

Параллельно и без непосредственной связи с физической термодинамикой в химии развивались отдельные наблюдения и даже обширные научные концепции, которые по существу были связаны именно с термодинамикой. К таким разделам хи-

мии следует в первую очередь отнести термохимию, т. е. учение об энергетических эффектах, сопровождающих химические процессы. Также без непосредственной связи с термодинамикой в химии закладывались основы учения о химических и фазовых равновесиях. Особенно успешно развивалось учение о растворах.

Одним из первых, кто осознал глубокую и органическую связь многих разделов химии с общей физической термодинамикой, был Я. Вант-Гофф. Он (а также Д. И. Менделеев, В. Оствальд, Св. Аррениус и др.) начал систематически разрабатывать физико-химические проблемы на строгом языке термодинамики. При этом Я. Вант-Гофф и почти все его современники решали физико-химические задачи теми же методами, которые применялись в физической термодинамике при описании действия различных тепловых машин, а именно так называемым методом круговых процессов (термодинамических циклов).

В начале XX в. химическая термодинамика уже представляла собой обширную и быстро развивающуюся область физической химии. Одновременно с Я. Вант-Гоффом и всей европейской школой его последователей химическую термодинамику развивал в Америке Дж. Гиббс, который ввел в науку новое представление о так называемых химических потенциалах. На этой основе он разработал общий метод решения физико-химических задач. Этот метод оказался исключительно эффективным и плодотворным. Однако работы Дж. Гиббса были опубликованы в очень малораспространенном американском журнале и оставались плохо известными его современникам. Только в 1911 г. В. Оствальд «открыл» Дж. Гиббса; он перевел его труды на немецкий язык и издал их в Европе. С этих пор метод химических потенциалов Гиббса все более вытесняет метод круговых процессов Вант-Гоффа и становится основным методом химической термодинамики.

Если вначале объектами исследований в химической термодинамике были только простейшие случаи (идеальные газы и идеальные растворы), то в дальнейшем достижения химической термодинамики удалось распространить на более сложные реальные системы. В этом направлении наибольшие заслуги принадлежат Я. Д. Ван-дер-Ваальсу, предложившему ныне широко известное уравнение состояния реального газа, и Дж. Льюису, разработавшему общее учение о неидеальных системах.

Говоря о дальнейшем развитии химической термодинамики, надо отметить неослабевающий интерес исследователей к тому, что является основой термодинамики, — к ее аксиоматике. Отметим здесь исследования К. Каратеодори и в особенности глубочайший анализ основ термодинамики, сделанный К. А. Путиловым.

Если «классическая» термодинамика ограничивалась рассмотрением только равновесных состояний, то начиная с 20-х годов XX в. стала развиваться так называемая термодинамика

необратимых процессов, т. е. термодинамика слабо неравновесных систем. Это направление науки связано с именами Л. Онзегера и И. Р. Пригожина. Последний, в частности, заложил основы учения о сильно неравновесных системах.

В заключение этого краткого исторического очерка химической термодинамики остановимся на связи термодинамики и молекулярно-кинетических представлений. Термодинамика складывалась как наука в годы, когда молекулярно-кинетические представления не случайно назывались еще не молекулярной теорией, а молекулярной гипотезой. Поэтому создатели термодинамики стремились построить ее, не опираясь на представления о молекулах. Считалось даже, что независимость термодинамики от молекулярной теории является чуть ли не главным достоинством термодинамики. В наше время такая точка зрения является очевидным анахронизмом и грубой методологической ошибкой. Глубокая связь термодинамики с молекулярными представлениями позволила развить большой раздел физики—статистическую термодинамику, позволяющую вычислять значения важнейших термодинамических функций именно на основе молекулярных представлений.

В последующих главах этого курса изложение ряда важнейших положений химической термодинамики (понятие температуры, интерпретация начал термодинамики, аксиоматика второго начала) будет непосредственно опираться на молекулярно-кинетическую теорию.

Остановимся теперь на некоторых понятиях и определениях, которые будут использоваться при изложении термодинамики.

Термодинамической системой будем называть любую часть реального физического мира. Весь остальной мир будем называть средой. Система отделена от среды границами, реальными или мыслимыми. Эти границы могут быть нетеплопроводными или проводящими теплоту. Они могут быть механически жесткими или нежесткими. Наконец, через них может осуществляться обмен веществ со средой (открытые системы) или обмен веществ не имеет места (закрытые системы).

Состояние системы полностью определено, если заданы так называемые параметры состояния (объем, давление, температура, количество и природа веществ в ней, энергия и др.). Если все эти параметры постоянны во времени и в пространстве, то состояние системы называется равновесным.

Не все параметры являются независимыми переменными. Уравнения, связывающие объем, давление, температуру, количество вещества, называются уравнениями состояния. Особенно важным является уравнение Менделеева — Клапейрона для идеального газа, т. е. для коллектива молекул, средние расстояния между которыми настолько велики, что по сравнению с ними размеры самих молекул пренебрежимо малы и взаимодействием этих молекул друг с другом также можно пренебречь. Следовательно, энергия идеального газа — это только кинети-

ческая энергия его молекул. Величина, пропорциональная средней кинетической энергии молекул идеального газа, называется температурой. Остальные параметры не требуют специальных определений.

Все параметры состояния могут быть разделены на две группы — экстенсивные и интенсивные параметры. Экстенсивными называются такие параметры, значения которых для всей системы равны сумме значений этих параметров для частей системы (например, объем). Значения интенсивных параметров не зависят от возможности разделения системы на части (например, давление, плотность, температура).

Фазой называется часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела, при условии, что во всех точках при равновесии в отсутствие внешнего поля сил любой интенсивный параметр имеет одно и то же значение.

Состояние системы может быть задано другим способом. По крайней мере мысленно можно задать положения и скорости всех молекул, составляющих эту систему, а также закон их взаимодействия между собой. Набор значений положений и скоростей всех молекул называется набором микроскопических параметров, а набор таких параметров, как объем, давление, температура, называется набором макроскопических параметров. В зависимости от того, какой набор параметров задан, различают макросостояния и микросостояния системы.

§ 2. ЭНЕРГИЯ СИСТЕМЫ

Важнейшей характеристикой любой термодинамической системы является величина энергии этой системы. Хотя интуитивное понятие «энергия системы» представляется совершенно ясным и почти очевидным, попытка строго определить это понятие встречает большие затруднения.

Прежде всего следует рассматривать любую термодинамическую систему как совокупность какого-то числа различных частиц (агрегатов молекул, молекул, атомов, электронов и т. д.). Для решения конкретных задач термодинамики иногда нет никакой необходимости знать, сколько и какие именно частицы составляют систему, но, строго говоря, именно совокупность частиц и образует всегда любую реальную систему. Частицы эти находятся в состоянии движения, и, следовательно, если их массы покоя не равны нулю, то они обладают некоторым количеством кинетической энергии. Кроме того, они взаимодействуют как друг с другом, так и (в некоторых случаях) с наложенным на систему внешним полем (электрическим, магнитным, гравитационным и др.), т. е. эти частицы обладают некоторым запасом потенциальной энергии. В самом общем виде можно определить энергию системы как сумму потенциальной и кинетической энергии всех составляющих ее частиц. Это опре-

деление не позволяет, однако, дать однозначный ответ на вопрос о том, чему равна энергия данной конкретной системы.

Пусть, например, система состоит из некоторого количества реального газа. Чему равна его энергия? По определению следует учесть кинетическую энергию движения всех его молекул и потенциальную энергию взаимодействия этих молекул друг с другом. Но энергией молекул не исчерпывается энергия системы. Существует потенциальная и кинетическая энергия атомов, входящих в состав каждой молекулы. Если учесть и эту энергию, то возникнет вопрос: учитывать ли энергию электронов, принадлежащих атомам, и надо ли учитывать энергию атомных ядер? А так как сложность природы неисчерпаема, то ни на каком уровне этой сложности нет оснований останавливаться.

Казалось бы, отсюда следует вывод о невозможности в рамках термодинамики обсуждать вопрос об энергии системы. Однако существует способ обойти эту трудность. Хотя каждая система обладает некоторым запасом энергии, не будем пытаться характеризовать его каким-либо числом. Будем считать, что вопрос об «абсолютном значении» энергии находится за пределами термодинамики, и заменим его другим вопросом: как изменяется энергия системы в результате того или иного процесса? Если мы обозначим энергию системы в каком-нибудь состоянии символом U_1 , а в любом другом состоянии символом U_2 , то задача сводится не к вычислению U_1 и U_2 , а только к вычислению разности:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (I.2.1)$$

В такой постановке задача сразу приобретает четкость и допускает строгий ответ. Другими словами, термодинамика не ставит целью определить абсолютное значение энергии системы, а только ее изменение при любом процессе. При этом всегда возможно совершенно условно принять какое-то состояние за уровень отсчета энергии, т. е. считать, что в этом состоянии энергия U_1 равна нулю и тогда

$$U_2 = \Delta U \quad (I.2.2)$$

Совершенно также поступают, например, в топографии, отвечая на вопрос, какова высота h той или иной точки на Земле. Вопрос об «абсолютном значении» h считается лежащим за пределами топографии. Этот вопрос заменяется вопросом о разности высот двух пунктов:

$$\Delta h = h_2 - h_1$$

После этого условно выбирают «уровень отсчета», например уровень воды в Мировом океане, и приписывают этому уровню значение «нуль». Тогда уровень пункта «2» над уровнем моря $h_2 = \Delta h$.

§ 3. ФОРМЫ ОБМЕНА ЭНЕРГИЕЙ СИСТЕМЫ С ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДОЙ

Одно из основных положений термодинамики состоит в том, что в любом конкретном процессе следует различать две формы перехода энергии из системы в окружающую среду или, наоборот, из окружающей среды в систему:

а) Первая форма (теплота) состоит в обмене энергией через хаотическое тепловое движение частиц.

б) Вторая форма (работа) состоит в обмене энергией через «организованное» макроскопическое движение частей системы.

Поясним эти два определения процесса обмена энергией. Частицы, составляющие данную систему, находятся в состоянии хаотического теплового движения. Стенки, заключающие систему, которые обычно считают принадлежащими не к системе, а к окружающей среде (хотя можно поступить и наоборот), также состоят из частиц (атомов, молекул, находящихся в тепловом движении). В результате столкновений частиц системы с частицами, образующими стенки, или в результате взаимодействия частиц, осуществляемого без непосредственного контакта при столкновении, энергия одного коллектива частиц (например, частиц системы) может возрасти, а другого коллектива (например, частиц стенок) соответственно уменьшиться. Пользуясь макроскопическими понятиями, говорят, что какая-то порция энергии перешла из окружающей среды в систему в форме теплоты. Микроскопический механизм этого процесса состоит в обмене энергией при каждом единичном столкновении частиц, и только при статистическом усреднении огромного числа таких столкновений приходят к выводу об обмене макроскопическими порциями энергии.

Система может обмениваться энергией с окружающей средой в форме теплоты и без столкновений молекул. Система может излучать или поглощать лучистую энергию. В этом случае излучение (или поглощение) единичного кванта есть аналог единичного столкновения частиц. Обмен макроскопическими порциями энергии есть излучение (или поглощение) огромного числа квантов.

Вторая форма обмена энергией системы и среды, как уже было сказано, называется работой. Под работой, совершаемой внутренними силами системы против внешних сил или, наоборот, внешними силами против внутренних, понимается процесс организованного макроскопического перемещения частей системы друг относительно друга (например, сжатие или расширение системы) или организованного макроскопического изменения свойств системы или ее частей (например, поляризация вещества системы при воздействии на нее внешнего электрического поля).

Таким образом, ни теплота, ни работа не являются видами энергии. Это формы обмена энергией системы со средой. Нельзя говорить «тепловая энергия», «запас теплоты», «запас работы».

В системе имеется только запас энергии (т. е. кинетической и потенциальной энергии составляющих ее частиц). Энергия системы связана с ее состоянием. Термины «теплота» и «работа» лишены всякого смысла, пока система находится в каком-то определенном состоянии. Эти термины приложимы не к понятию «состояние системы», а только к понятию «переход системы из одного состояния в другое». В этом случае они определяют формы перехода энергии из системы в окружающую среду или обратно.

Проведенный анализ понятий «теплота» и «работа» позволяет сделать вывод, что в некотором отношении эти две формы обмена энергией неравноценны. В самом деле, легко себе представить и осуществить реальный процесс перехода системы из одного состояния в другое, при котором не совершается никакой работы, другими словами, процесс, при котором система обменивается энергией с окружающей средой только через молекулярное движение, т. е. в форме теплоты. Для этого достаточно, например, окружить систему, заключенную в жесткую оболочку, средой с более высокой температурой, т. е. с более интенсивным тепловым движением молекул.

Наоборот, невозможно реализовать ни один процесс, в котором обмен энергией совершался бы только в организованных макроскопических масштабах, т. е. только в форме работы. Тепловое движение частиц в любой системе существует, и поэтому неизбежен обмен энергией также и в форме теплоты. Например, всякое макроскопическое механическое перемещение обязательно сопровождается трением, а это, очевидно, и означает участие тепловой формы обмена энергией при механических процессах. Второй пример связан с процессом, состоящим из организованного макроскопического перемещения в системе электрических зарядов от мест с более высоким электрическим потенциалом к меньшему. Этот процесс называется электрическим током. Но электрический ток сопровождается выделением так называемого джоулева тепла, т. е. и в этом случае неизбежен обмен энергией в форме теплоты.

Несмотря на указанную принципиальную неравноправность двух форм обмена энергией, в науке принято, абстрагируясь от неизбежности проявления теплового движения, рассматривать также некоторые процессы, в которых не учитывается тепловое движение частиц. Так, в механике определяют понятие «работа» как перемещение некоторой макроскопической массы под действием сил, полностью пренебрегая тем, что подобное механическое перемещение в реальной природе неизбежно сопровождается тепловым движением частиц.

В известном смысле можно рассматривать термодинамику как некоторое обобщение механики, так как в термодинамике при переходе системы из одного состояния в другое учитываются две формы обмена энергией: и теплота, и работа. Однако в термодинамике часто вводится представление о том, что система

может быть окружена идеально нетеплопроводными стенками, непрозрачными также и для лучистой энергии. В этом случае обмен энергией с окружающей средой в форме теплоты невозможен, но работа над системой (или от системы) возможна (можно, например, перемещать нетеплопроводные стенки и тем сжимать или расширять систему). Однако идеально нетеплопроводные стенки — это только абстракция, строго говоря, не реализуемая в природе.

Систему, которая не может обмениваться с окружающей средой энергией в форме теплоты, называют адиабатной системой, а процесс перехода такой системы из одного состояния в другое называют адиабатным процессом. Если же оболочка системы не позволяет проходить процессам обмена энергией ни в форме теплоты, ни в форме работы, то такая система называется изолированной. Этого можно достигнуть, сделав мысленно оболочку не только нетеплопроводной, но и жесткой.

Рассматривая в общем случае процесс обмена энергией между системой и окружающей средой, следует учитывать, что энергия системы может измениться еще и третьим способом (кроме теплоты и работы), а именно в результате перехода в систему из окружающей среды (или из системы в окружающую среду) некоторого количества вещества. Действительно, обмен веществом, очевидно, означает, что количество молекул того или иного вида в системе изменяется, а следовательно, изменяется сумма кинетической и потенциальной энергии частиц в системе, т. е. изменяется общий запас энергии в системе. Системы, в которых возможен обмен веществом с окружающей средой, называются открытыми системами. Системы, в которых такой обмен невозможен, называются закрытыми.

§ 4. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Рассмотрев вопросы об энергии системы, об изменении этой энергии в процессах перехода системы из одного состояния в другое и о формах, в которых система может обмениваться энергией с окружающей средой, придадим этим рассуждениям строгую количественную форму. Для этого сформулируем первый основной закон (или первое начало) термодинамики.

Часто утверждают, что первое начало термодинамики — это частный случай закона сохранения энергии. Такое утверждение не вполне точно. Закон сохранения энергии — это один из самых основных законов природы. Все явления, которые рассматривает термодинамика, строго подчиняются этому закону. В этом смысле первое начало термодинамики является одной из частных форм закона сохранения энергии. Но первое начало термодинамики имеет свое содержание, выходящее за рамки закона сохранения энергии. В чем же заключается это содержание?

В предыдущем параграфе было показано, что (если сначала ограничиться только закрытыми системами) существуют две

и только две формы обмена энергией системы с окружающей средой: теплота и работа. Именно утверждение о существовании этих двух форм обмена энергией и составляет основное содержание первого начала термодинамики.

Разность значений энергии в конечном состоянии (состояние 2) и в начальном состоянии (состояние 1) равна:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (I.4.1)$$

Если два состояния 2 и 1 лишь бесконечно мало различаются по значениям макроскопических параметров, характеризующих их, то символ ΔU должен быть заменен символом dU .

В соответствии с первым началом термодинамики в любом процессе величина dU может быть представлена как сумма двух членов: 1) бесконечно малого количества энергии, обмененной в форме теплоты (обозначим этот член символом δQ) и 2) бесконечно малого количества энергии, обмененного в форме работы (символ δW). Таким образом,

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (I.4.2a)$$

Величина U — энергия — характеризует состояние системы; величины Q и W характеризуют процесс перехода из одного состояния в другое. Чтобы подчеркнуть это различие, бесконечно малые порции U , Q и W обозначены разными символами: dU и δQ , δW . В дальнейшем будет показано, что это различие в обозначениях имеет очень глубокий математический смысл.

Все три величины U , Q и W (а также dU , δQ и δW) имеют размерность энергии. Это значит, что они измеряются в джоулях и его кратных или дольных производных.

Энергия системы может увеличиваться или уменьшаться. Следовательно, dU может иметь как положительное, так и отрицательное значение. То же можно сказать и о величинах δQ и δW . Поэтому, чтобы пользоваться формулой (I.4.2a), необходимо условиться о знаках входящих в нее величин. Такое условие знаков, вообще говоря, совершенно произвольно, но, раз приняв его, следует в дальнейшем строго придерживаться этого условия.

Если энергия системы в каком-то процессе возрастает, то dU положительно ($dU > 0$); если энергия уменьшается, то dU отрицательно ($dU < 0$). Если в результате обмена энергией в форме теплоты энергия системы возрастает, т. е. какая-то порция энергии переходит в форме теплоты из окружающей среды в систему, то δQ считается положительным. К сожалению, условие знаков для δQ , принятое в термодинамике, не совпадает с условием знаков, традиционно принятым в химии. В химии было принято считать, что в экзотермических процессах энергия (точнее, энергия, выделенная в форме теплоты) имеет положительное значение и соответственно при эндотермических процессах — отрицательное. В дальнейшем всегда будет использоваться термодинамическое условие знаков. Принятое в химии

условие знаков иногда называют термохимическим. В тех редких случаях, когда возможно недоразумение, следует четко указывать условие знаков и, в частности, для величин δQ , выраженных в термохимической системе, пользоваться символом $\delta\bar{Q}$. Очевидно,

$$\delta Q = -\delta\bar{Q}$$

Несколько непоследовательно для работы δW в термодинамике принято обратное условие знаков. Если из системы уходит энергия в форме работы, т. е. если система совершает работу против внешних сил, то δW считается положительным ($\delta W > 0$); если же внешние силы производят работу над системой, то δW отрицательно ($\delta W < 0$). Таким образом, в формуле (I.4.2a) сумма $\delta Q + \delta W$ имеет не арифметический, а алгебраический смысл, и в каждом конкретном случае надо устанавливать, какой знак имеет каждый член.

Если внешние силы совершают работу над системой, то энергия системы возрастает ($dU > 0$), а сама эта работа считается отрицательной ($dW < 0$). Таким образом, произвольно принятое условие знаков приводит к необходимости переписать уравнение (I.4.2a) в форме:

$$dU = \delta Q - \delta W, \quad (\text{I.4.2б})$$

где W — работа, совершенная системой против внешних сил. Именно эта форма является математической формулировкой первого начала термодинамики для принятого условия знаков.

Покажем теперь глубокое математическое (и физическое!) различие членов dU и δQ , δW . Величина U — энергия системы в данном ее состоянии; она однозначно характеризует это состояние. Если система перешла в другое состояние, бесконечно близкое к первому состоянию, то энергия изменилась на dU . Если в результате таких изменений система перешла из состояния 1 в состояние 2, то для вычисления полного изменения энергии ΔU надо алгебраически просуммировать все бесконечно малые изменения dU . Такое суммирование в математике называется интегрированием. Другими словами, для вычисления ΔU надо вычислить определенный интеграл в пределах от значения U в состоянии 1 до значения U в состоянии 2:

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1 \quad (\text{I.4.3})$$

Если в результате всех таких изменений (выделений и поглощенной энергии в форме теплоты и работы, совершенной «от системы» и «над системой») система вернулась в исходное состояние, то и ее энергия, как это следует из закона сохранения энергии, также вернулась к исходному значению. При этом $U_2 = U_1$, и, следовательно, $\Delta U = 0$. Математически это означает, что если верхний и нижний пределы в выражении (I.4.3) совпадают,

то соответствующий интеграл равен нулю. В этом случае говорят, что интеграл взят «по замкнутому контуру», и обозначают это следующим образом:

$$\Delta U = \oint dU = 0 \quad (1.4.4)$$

Если для какой-то функции выполняются условия (1.4.3) и (1.4.4), то такую функцию называют функцией состояния. Энергия системы есть функция состояния. Это значит:

1. В каждом данном состоянии системы эта функция имеет вполне определенное значение.

2. Бесконечно малое изменение этой функции обладает всеми математическими свойствами дифференциала.

3. Изменение этой функции при переходе из одного состояния в другое, как видно из формулы (1.4.3), не зависит ни от каких промежуточных состояний и равно разности ее значений в конечном и начальном состоянии.

4. Интеграл от дифференциала такой функции, взятый по любому замкнутому контуру, равен нулю.

Ни одним из этих четырех свойств не обладают величины Q и W по отдельности:

1. Каждая из них не имеет никакого значения ни в одном заданном состоянии.

2. Бесконечно малое количество энергии, обмененной в форме теплоты или работы, δQ и δW не являются поэтому дифференциалами никакой функции состояния.

3. Для вычисления численного значения выражений вида $\int_1^2 \delta Q$ или $\int_1^2 \delta W$ необходимо выразить величины δQ и δW через параметры состояния системы и знать все промежуточные состояния системы.

4. Если система в результате ряда изменений вернулась в исходное состояние, то это не означает, что произведенная работа равна нулю или что обмененная в форме теплоты энергия равна нулю.

Отсюда следует, во-первых, что не существует никаких функций состояния Q или W и, во-вторых, что в отдельности ни δQ , ни δW не обладают математическими свойствами дифференциала. Однако из формулы (1.4.2б) следует, что алгебраическая сумма ($\delta Q - \delta W$), равная dU , есть полный дифференциал функции состояния U . В этом заключается математическое содержание формулы (1.4.2б), которая представляет собой математическую формулировку первого начала термодинамики для закрытых систем.

Остается только рассмотреть, как надо изменить формулу (1.4.2б), чтобы она была приложима к открытым системам. Пусть система состоит из n_1 молей вещества 1, n_2 молей вещества 2, ..., n_k молей вещества k . (Конечно, в этом рассуждении не обязательно говорить о количестве вещества, выражаемого в молях;

можно говорить о массе вещества m_i и выражать ее в единицах массы — килограммах или граммах.) Пусть величина n_1 изменилась при каком-то процессе на dn_1 , величина n_2 — на dn_2 , ..., величина n_k — на dn_k . Общее изменение энергии системы dU должно теперь содержать не только члены δQ и δW , но и k членов, каждый из которых пропорционален dn_1, dn_2, \dots, dn_k . Обозначим соответствующие коэффициенты пропорциональности символами $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_k$ и будем называть их химическими потенциалами веществ 1, 2, ..., k . Глубокий физический смысл термина «потенциал» станет ясен из дальнейшего. Таким образом, для открытых систем вместо формулы (1.4.26) надо написать:

$$dU = \delta Q - \delta W + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_k dn_k = \delta Q - \delta W + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (1.4.5)$$

Если количество вещества i в системе возрастает, то соответствующее значение dn_i считается положительным ($dn_i > 0$), и наоборот.

Формула (1.4.5) особенно важна для систем, состав которых может изменяться в результате химических процессов.

§ 5. ОБМЕН ЭНЕРГИЕЙ В ФОРМЕ РАБОТЫ

В § 3 понятие «работа» было определено как перемещение макроскопической массы, т. е. массы, состоящей из большого числа частиц (молекул, атомов, электронов и т. д.), под действием сил. Мерой количества работы служит произведение действующей силы (точнее, проекции силы на направление движения) на величину перемещения. Если действующая сила при этом перемещении не остается постоянной, то надо определить бесконечно малую часть всей работы как произведение силы F на бесконечное малое изменение координаты точки приложения силы dl , а затем проинтегрировать это выражение вдоль всего пути перемещения:

$$\delta W = Fdl; \quad W = \int_{l_1}^{l_2} Fdl \quad (1.5.1)$$

В соответствии со сформулированным ранее условием знаков F означает внешнюю силу, действующую на систему, против которой система совершает работу.

В зависимости от природы действующей силы можно представить себе различные виды работы. Например, при изменении положения тела по высоте в поле тяготения совершается работа против силы тяжести. Если под влиянием внешней силы изменяются размеры или форма тел, то совершается работа против

сил упругости. Если внешняя сила, не изменяя объема жидкости, изменяет величину ее поверхности, то это есть работа образования новой поверхности. Наконец, если внешняя сила меняет объем тела, то совершаемая работа называется работой расширения (или сжатия). Очевидно, что работа расширения может быть частным случаем работы против сил упругости; этот случай особенно важен в химической термодинамике.

Работа может иметь электрическую природу. Так, при переносе электрического заряда в электрическом поле совершается работа.

Во всех случаях вычисление количества работы производится по формуле (1.5.1), например:

1. Работа против силы тяжести: m — масса тела; g — ускорение силы тяжести; $F = mg$ — вес тела; h_1 и h_2 — высота тела в начале и в конце перемещения:

$$\delta W = mgdh; W = \int_{h_1}^{h_2} mgdh = mg(h_2 - h_1) \quad (1.5.2)$$

2. Работа расширения: f — внешняя сила, действующая на единицу площади поверхности тела; s — его поверхность. Сила, действующая на всю поверхность: $F = fs$. Если под влиянием силы каждая точка поверхности смещается на dl в направлении, нормальном к поверхности, то, учитывая, что $sdl = dv$, где v — объем тела, получаем для работы выражение

$$\delta W = fsdl = fdv; W = \int_{v_1}^{v_2} fdv \quad (1.5.3)$$

3. Работа образования новой поверхности: σ — внешняя сила, растягивающая поверхность жидкости, рассчитанная на единицу длины периметра поверхности; L — весь периметр. Вся сила $\Phi = \sigma L$. Если под влиянием этой силы каждая точка периметра сместится в направлении, нормальном к периметру, на

$$dl, \text{ то } \delta W = \sigma Ldl = \sigma ds; W = \int_{s_1}^{s_2} \sigma ds \quad (1.5.4)$$

4. Работа переноса электрического заряда в электрическом поле. Из электростатики известно, что эта работа равна произведению заряда q на разность потенциалов ΔV . Следовательно, работа, совершаемая при переносе бесконечно малого заряда dq , равна:

$$\delta W = \Delta Vdq; W = \int_0^q \Delta Vdq \quad (1.5.5)$$

Таким образом, во всех случаях бесконечно малое количество совершенной работы выражается произведением некоторой ве-

личины (mg , f , σ , ΔV), играющей ту же роль, что сила F в уравнении (I.5.1), на бесконечно малое изменение высоты, объема, поверхности, заряда (dh , dv , ds , dq). Эти величины играют ту же роль, что бесконечно малое изменение координаты в уравнении (I.5.1). Первый сомножитель называется поэтому «обобщенной силой» и обозначается символом Y' ; второй сомножитель есть бесконечно малое изменение «обобщенной координаты»; он обозначается символом dy .

Следовательно, каждый вид работы может быть записан в форме:

$$\delta W = Y' dy; \quad W = \int_{y_1}^{y_2} Y' dy \quad (\text{I.5.6})$$

В системе могут одновременно совершаться несколько видов работы (например, k видов). В этом случае для вычисления всей работы необходимо суммировать k выражений типа (I.5.6):

$$\delta W = \sum_{j=1}^k Y_j dy_j \quad (\text{I.5.7})$$

Какие именно виды работы следует учитывать в каждом конкретном случае, зависит от физического смысла задачи. Например, если при работе гальванического элемента происходит перенос электрического заряда и изменяется объем системы в результате выделения газа, то в этом конкретном случае надо учитывать два вида работы ($k=2$), и уравнение (I.5.7) примет форму

$$\delta W = f dv + \Delta V dq \quad (\text{I.5.8})$$

При изложении материала в главах I — V почти исключительно учитывается только работа расширения, в главах VI и X также и работа переноса заряда в электрическом поле, наконец, в главе VII надо будет вычислять работу образования новой поверхности.

Следует еще раз подчеркнуть, что во всех формулах (I.5.1) — (I.5.8) обобщенные силы — это внешние по отношению к системе силы, не равные соответствующим параметрам состояния и поэтому не характеризующие состояние системы. Так, в (I.5.3) обобщенная сила f , действующая на единицу площади поверхности тела, есть внешнее давление, вообще говоря, отличающееся от давления в системе, характеризующего ее состояние.

При каких же условиях можно вычислять работу, используя параметры состояния системы (давление, поверхностное натяжение, ЭДС гальванического элемента), а не случайные внешние силы?

Для ответа на этот вопрос рассмотрим более подробно два примера.

Пусть в цилиндре объемом v под поршнем с площадью s находится газ, имеющий давление p (рис. 1). Для простоты расчета примем, что поршень невесом и что он может двигаться без

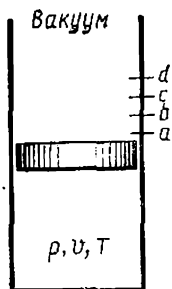


Рис. 1. Схема расчета работы расширения газа.

трения. Пусть в начальный момент поршень закреплен (при помощи запора *a*). Пусть, далее, снаружи находится вакуум. Откроем запор *a*. Поршень под действием внутренней силы pS начнет двигаться; он переместится на dl и в этом положении остановится, так как упрется в запор *b*. Чему равна совершенная работа? В формулу (1.5.3) надо подставить внешнюю силу, против которой совершалась работа. Но в данном случае эта сила равна нулю (вакуум!). Поэтому и работа равна нулю.

Изменим условие опыта: пусть снаружи находится газ при давлении $f < p$. В этом случае δW не равно нулю, а равно $\delta W = fSdl = fdv$.

Можно ли получить большую работу? Для этого, очевидно, надо увеличить f . Чем больше f , тем больше δW для фиксированного dv . В пределе, если f будет лишь на бесконечно малую величину меньше p , то работа будет равна $\delta W = pdv$. Эта работа будет максимально возможной работой при расширении газа на dv , т. е. $p dv = \delta W_{\text{макс}}$.

Следовательно, если в формулу (1.5.3) вместо внешней обобщенной силы f подставить параметр состояния системы p , то работа будет максимальной. При любом другом f работа будет меньше. Итак,

$$\delta W_{\text{макс}} = p dv \text{ и } \delta W \leq p dv$$

Знак равенства относится к случаю, когда внешняя обобщенная сила f равна или, точнее, отличается лишь бесконечно мало от параметра состояния p . Знак «меньше» относится к любому другому случаю¹.

Рассмотрим теперь работающий гальванический элемент, включенный, как показано на рисунке 2. Электродвижущая сила этого элемента равна E ; внутреннее сопротивление r ; сопротивление внешней цепи R . Применяя закон Ома ко всей цепи, можно выразить силу тока i в виде

$$i = E / (r + R) \text{ или } \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = E - ir, \quad (1.5.9)$$

где через $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$ обозначена разность потенциалов между электродами работающего элемента. Внешняя работа при переносе заряда dq равна:

$$\delta W = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) dq \quad (1.5.10)$$

Величина iR есть преодолеваемая внешняя «об-

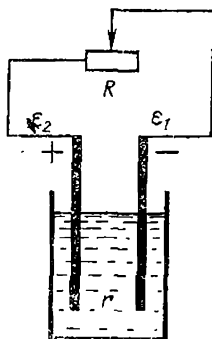


Рис. 2. Схема расчета работы гальванического элемента.

¹ Если $f > p$, то будет совершена большая по абсолютной величине отрицательная работа, т. е. при $f \neq p$ всегда $\delta W < \delta W_{\text{макс}}$.

щенная сила». Так как $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ всегда меньше, чем E , то работа $\delta W < Edq$. Если $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$ по абсолютной величине лишь бесконечно мало отличается от E (что возможно при $R \rightarrow \infty$), то работа максимальна и выражается через параметр состояния E . В общем случае

$$\delta W \leq Edq = \delta W_{\text{макс}} \quad (1.5.11)$$

Полученные результаты допускают обобщение. В любом процессе, если внешняя обобщенная сила, против которой система совершает работу, равна (бесконечно мало отличается) соответствующему параметру состояния, то работа максимальна, и при этом она выражается через параметры состояния системы. Поэтому уравнение (1.5.7) следует заменить выражением

$$\delta W \leq \sum_{j=1}^k Y_j dy_j, \quad (1.5.12)$$

где Y_j в отличие от Y_j является параметром состояния системы.

§ 6. ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

Рассмотрим, при каких условиях возможно протекание процессов, характеризующихся тем, что обобщенные силы могут быть выражены через параметры состояния системы и, следовательно, работа, произведенная в этих процессах, максимальна.

Так как внешняя (обобщенная) сила при этом лишь бесконечно мало отличается от противоположного ей соответствующего внутреннего параметра состояния системы (например, внешнее давление и давление внутри системы, или внешняя разность электрических потенциалов и ЭДС гальванического элемента и т. д.), то фактически движущая сила процесса, равная разности этих двух величин, бесконечно мала. Но бесконечно малая движущая сила может вызвать лишь процесс, протекающий с бесконечно малой скоростью. Следовательно, эти процессы бесконечно медленны. Другими словами, система, в которой протекает процесс, сопровождающийся максимальной работой, в каждый данный момент лишь бесконечно мало отличается от равновесного состояния.

Любому реальному процессу перехода системы из одного состояния в другое мысленно противопоставляется иной — идеализированный — процесс, который, строго говоря, даже не является процессом в обычном смысле этого слова, а представляет собой бесконечную последовательность состояний равновесия, промежуточных между начальным и конечным состоянием системы.

Реальный процесс протекает во времени. Для его описания необходимо ввести в соответствующие уравнения в качестве независимого переменного время. Идеализированный процесс протекает бесконечно медленно. Для его описания не требуется рассматривать время в качестве независимого переменного.

Если реальный переход системы из одного состояния в другое заменить бесконечным набором промежуточных состояний равновесия, то можно мысленно переставить местами начальное и конечное состояние системы и рассматривать тот же набор промежуточных состояний, т. е. осуществить тот же процесс, протекающий в обратном направлении. Поэтому подобные идеализированные процессы называются обратимыми или равновесными. Соответственно реальные процессы перехода системы из одного состояния в другое носят название необратимых или неравновесных процессов.

Сформулируем еще раз все особенности, характеризующие обратимый (равновесный) процесс. В таких процессах:

1. Внешняя обобщенная сила в любой момент лишь бесконечно мало отличается от соответствующего параметра состояния системы.

2. Скорость бесконечно мала.

3. Работа максимальна и выражается не через случайные внешние силы, а через параметры состояния.

4. Реальный переход из одного состояния в другое заменен бесконечным набором промежуточных состояний равновесия.

Что же достигается при замене реальных (необратимых) процессов на идеализированные (обратимые) процессы? Только в результате такой замены, во-первых, можно ответить на важнейший вопрос, возможен ли вообще в природе и при каких условиях переход системы из одного заданного состояния в другое заданное состояние. Во-вторых, только для обратимых процессов можно написать строгие термодинамические уравнения, описывающие переход из первого состояния во второе; для необратимых процессов вместо уравнений удастся составить только неравенства.

Пользуясь уравнением (I.5.12) предыдущего параграфа и первой особенностью обратимых процессов (равенство внешней обобщенной силы соответствующему параметру состояния), можно написать для бесконечно малой работы δW , характеризующей переход из данного состояния в другое — бесконечно близкое, следующее уравнение для обратимого перехода и следующее неравенство для необратимого:

$$\delta W_{\text{макс}} = \sum_{j=1}^k Y_j dy_j \quad (\text{обратимый процесс}) \quad (\text{I.6.1})$$

$$\delta W < \sum_{j=1}^k Y_j dy_j \quad (\text{необратимый процесс}) \quad (\text{I.6.2})$$

(Обозначения см. в предыдущем параграфе.) При вычислении работы в том случае, когда начальное и конечное состояние не бесконечно близки друг к другу, уравнение (I.6.1) интегрируется. Для обратимого процесса вместо символа δW будем в дальнейшем пользоваться символом dW . Таким образом, при вы-

числении каждого вида работ перехода системы из состояния 1 в состояние 2 имеем:

$$W = \int_1^2 dW = \int_1^2 Y_j dy_j \quad (I.6.3)$$

Соответственно для необратимого процесса

$$W < \int_1^2 dW = \int_1^2 Y_j dy_j \quad (I.6.4)$$

Чтобы вычислить интегралы этих уравнений, необходимо знать, как обобщенная сила Y зависит от обобщенной координаты y . Поясним это на примере работы расширения. Прежде всего заметим, что при расширении системы в соответствии с принятым нами условием знаков работа отрицательна, так как она совершается против внешних сил. Поэтому при расширении, когда $Y = -p$ — давление в системе, а $y = v$ — объем системы,

$$-W = \int_1^2 -p dv \quad (I.6.5)$$

Если неизвестно, как p зависит от v , то вычисление интеграла (I.6.5) невозможно; если же на систему наложено то или иное условие, связывающее p и v , то такой расчет сравнительно прост. Пусть, например, известно, что объем системы в данном процессе постоянен: $v = \text{const}$. Такой процесс называется изохорным. В этом случае $dv = 0$ и, следовательно,

$$W = \int_1^2 p dv = 0 \quad (I.6.6)$$

Другое наложенное условие может заключаться в том, что давление в системе остается постоянным: $p = \text{const}$. Такой процесс называется изобарным. Тогда (так как постоянная величина может быть вынесена за знак интеграла)

$$W = \int_1^2 p dv = p \int_1^2 dv = p (v_2 - v_1) \quad (I.6.7)$$

Третий, часто встречающийся случай может быть охарактеризован тем, что температура в системе остается постоянной: $T = \text{const}$. Такой процесс называется изотермическим. Одного условия $T = \text{const}$ недостаточно для вычисления интеграла, так как в изотермическом процессе для разных тел связь между p и v может быть различной. Поэтому для расчета надо конкретизировать систему. Пусть, например, система состоит из n молей идеального газа:

$$pv = nRT,$$

и, следовательно,

$$p = nRT/v$$

$$W = \int_1^2 p dv = \int_1^2 nRT \frac{dv}{v} = nRT \ln v \Big|_{v_1}^{v_2} = nRT \ln \frac{v_2}{v_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (I.6.8)$$

Формулы (I.6.6) и (I.6.7) справедливы для любой системы, а формула (I.6.8) только для идеального газа.

§ 7. ОБМЕН ЭНЕРГИЕЙ В ФОРМЕ ТЕПЛОТЫ. ТЕПЛОЕМКОСТИ

Если система в каком-то процессе поглощает энергию в форме теплоты, то, как правило, температура системы повышается, т. е. возрастает средняя кинетическая энергия частиц, ее составляющих. Исключением из этого правила являются те случаи, когда сообщаемая системе энергия расходуется не на повышение кинетической энергии частиц, а на перестройку молекул (т. е. на химическую реакцию) или на изменение взаимного расположения молекул — их взаимной потенциальной энергии (без изменения строения самих молекул), т. е. на изменение молекулярной структуры всей системы. К таким процессам относятся физические процессы типа плавления, испарения и др., которые идут с поглощением энергии в форме теплоты, но без повышения температуры.

Если при каком-то процессе температура системы повысилась от T_1 до T_2 , то количество энергии, поглощенное системой в форме теплоты Q , пропорционально повышению температуры:

$$Q = \bar{C} (T_2 - T_1) \quad (I.7.1)$$

Коэффициент пропорциональности \bar{C} называется средней теплоемкостью системы в интервале температур от T_1 до T_2 . Очевидно, что

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} \quad (I.7.2)$$

Из (I.7.2) следует, что \bar{C} имеет размерность энергии, деленной на температуру, и измеряется в джоулях на кельвин. И опыт, и теория говорят, что в общем случае теплоемкость зависит от температуры $\bar{C} = f(T)$. Поэтому, кроме понятия «средняя теплоемкость в температурном интервале», целесообразно ввести представление о так называемой истинной теплоемкости системы при температуре T . По определению истинной теплоемкостью C называется предел отношения (I.7.2), когда разность температур стремится к нулю:

$$C = \lim_{(T_2 - T_1) \rightarrow 0} \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{dQ}{dT} \quad (I.7.3)$$

В данном случае применен символ dQ , а не δQ потому, что если процесс обратим и если известны условия процесса и зависимость C от T , т. е. если C становится параметром состояния системы, то dQ становится дифференциалом некоторой пусть пока нам неизвестной функции состояния ψ . Действительно, если

$$\Delta\psi = \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 C(T) dT = \psi_2 - \psi_1, \quad (I.7.4)$$

то $\delta Q = d\psi$. C также зависит от температуры $C = C(T)$. Поэтому для вычисления Q , равного на основании (I.7.3)

$$Q = \int_1^2 C(T) dT, \quad (I.7.5)$$

надо знать вид функциональной зависимости C от T . Сравнение (I.7.2) и (I.7.3) приводит к виду зависимости между истинной и средней теплоемкостью системы:

$$\bar{C} = \frac{\int_1^2 C(T) dT}{T_2 - T_1} \quad (I.7.6)$$

Если, наоборот, известна средняя теплоемкость как функция температуры, а надо вычислить истинную теплоемкость, то, считая температуру T_1 фиксированной и равной T_0 , а температуру T_2 переменной, из (I.7.5) получим:

$$\bar{C}(T - T_0) = \int_{T_1}^T C dT \quad (I.7.7)$$

Для многих расчетов удобнее пользоваться не теплоемкостью всей системы, а теплоемкостями каждого вещества, которое входит в состав системы. При этом, так как теплоемкость вещества пропорциональна его массе, то вводят представление об удельной, т. е. отнесенной к единице массы (грамм или килограмм), и молярной, т. е. отнесенной к 1 моль, теплоемкости. Все то, что говорилось о средней и истинной теплоемкости системы, справедливо и для удельной и молярной теплоемкости вещества. Таким образом, истинная молярная теплоемкость i -го вещества равна:

$$c_i = \frac{dQ}{n_i dT}, \quad (I.7.8)$$

где n_i — число молей этого компонента в системе. Для истинной удельной теплоемкости соответствующая формула имеет вид:

$$c_i = \frac{dQ}{m_i dT}, \quad (I.7.9)$$

где m_i — масса этого вещества. Размерность таких теплоемкостей — энергия, деленная на температуру и на массу (или число молей) данного вещества; единицы измерения — джоуль на кельвин, килограмм или джоуль на кельвин, моль. В дальнейшем чаще всего будет использоваться истинная молярная теплоемкость вещества, определяемая формулой (I.7.8).

Численное значение теплоемкости зависит от того, при каких условиях протекает процесс поглощения или выделения энергии в форме теплоты. При рассмотрении конкретных физико-химических проблем особенно большое значение имеют два типа процессов. Это процессы, протекающие при постоянном объеме (например, химическая реакция, осуществляемая в автоклаве или в любом другом замкнутом сосуде), и процессы, протекаю-

щие при постоянном давлении (например, химическая реакция, идущая в открытом сосуде, т. е. под постоянным, в данном случае атмосферным, давлением). Эти процессы были названы (см. § 6) соответственно изохорным ($v = \text{const}$) и изобарным ($p = \text{const}$). В связи с этим необходимо различать изохорные теплоемкости и изобарные теплоемкости, т. е. теплоемкости, которыми обладают вещества соответственно в изохорных и изобарных условиях. Во избежание недоразумений к символу c для теплоемкости следует добавлять подстрочный индекс v или p .

Почему же численные значения изохорной и изобарной теплоемкости различны? Ответ на этот вопрос непосредственно вытекает из первого начала термодинамики, сформулированного в форме уравнения (I.4.26):

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (\text{I.7.10})$$

В соответствии с формулой (I.6.5) $\delta W = p dv$, а на основании (I.7.3) $\delta Q = cdT$, поэтому

$$dU = cdT - p dv, \quad (\text{I.7.11})$$

или

$$c = \frac{dU + p dv}{dT}$$

Пусть система состоит из 1 моль вещества. Применим формулу (I.7.11) к изохорному (для c_v) и изобарному (для c_p) процессам. Так как в изохорном процессе работа равна нулю $p dv = 0$, то

$$c_v = \frac{dU}{dT} \quad (\text{I.7.12})$$

В изобарном процессе

$$c_p = \frac{dU}{dT} + p \frac{dv}{dT} \quad (\text{I.7.13})$$

Вычитая из (I.7.13) выражение (I.7.12), получим:

$$c_p - c_v = p \frac{dv}{dT} \quad (\text{I.7.14})$$

Производная dv/dT будет различной для различных уравнений состояния. Поэтому в общем виде упростить дальше уравнение (I.7.14) нельзя. Однако для любого конкретного уравнения состояния эту производную легко вычислить. Особенно важный случай относится к идеальным газам, подчиняющимся уравнению

$$pv = nRT$$

Так как в данной системе $n = 1$ моль, а в изобарном процессе $p = \text{const}$, то

$$\frac{dv}{dT} = \frac{R}{p}$$

Подставляя этот результат в (I.7.14), получим:

$$c_p - c_v = R \quad (\text{I.7.15})$$

Разность между изобарной и изохорной молярной теплоемкостью идеального газа равна универсальной газовой постоянной R . Хотя этот результат, строго говоря, относится только к идеальному газу, но с вполне удовлетворительной точностью им можно пользоваться для любого не очень сильно сжатого реального газа.

Уже неоднократно подчеркивалось, что в общем случае, как показывает опыт, теплоемкости зависят от температуры. Знание этой зависимости существенно необходимо для решения многих важнейших физико-химических задач. Однако решение этого вопроса сколько-нибудь строго теоретически возможно только в двух простейших случаях: для идеального газа и для идеального кристалла. Рассмотрим сначала первый случай, а именно классическую теорию теплоемкости идеального газа.

Согласно основным представлениям молекулярно-кинетической теории идеальный одноатомный газ можно рассматривать как совокупность материальных точек (т. е. пренебречь размерами молекул по сравнению со средними расстояниями между ними), совершающих хаотическое «тепловое» движение и не взаимодействующих друг с другом. Энергия такого газа равна только кинетической энергии поступательного движения его молекул; потенциальная энергия равна нулю. Обозначая через $\frac{mV^2}{2}$ среднюю кинетическую энергию одной молекулы (m — ее масса, V^2 — средний квадрат скорости) и умножая на постоянную Авогадро N , получают кинетическую энергию 1 моль идеального одноатомного газа:

$$E_{\text{кин}} = N \frac{mV^2}{2}$$

Вычисление давления, оказываемого 1 моль газа на стенки сосуда, в котором он заключен, и сравнение этого давления с величиной $p = RT/v$, приводит к уравнению

$$RT = \frac{2}{3} N \frac{mV^2}{2}$$

Из двух последних уравнений следует, что

$$E_{\text{кин}} = \frac{3}{2} RT$$

Но $E_{\text{пот}} = 0$, поэтому

$$U = E_{\text{кин}} = \frac{3}{2} RT$$

(В этой модели идеального газа, очевидно, не учитывается внутриатомная энергия.) По (I.7.12)

$$c_v = \frac{dU}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{3}{2} RT \right) = \frac{3}{2} R \quad (\text{I.7.16})$$

Изохорная молярная теплоемкость идеального одноатомного газа равна $\frac{3}{2}$ универсальной газовой постоянной R . Но $c_p - c_v = R$ (уравнение (I.7.15)) и, следовательно,

$$c_p = c_v + R = \frac{5}{2} R \quad (\text{I.7.17})$$

Подставляя в (I.7.16) и (I.7.17) численное значение R , равное 8,31 Дж/(моль·К), получают численное значение c_p и c_v для идеального одноатомного газа (выраженное в СИ):

$$c_v = \frac{3}{2} 8,31 \approx 12,5 \text{ Дж/(моль·К)}$$

$$c_p = \frac{5}{2} 8,31 = 20,8 \text{ Дж/(моль·К)}$$

Рассмотрим теперь двухатомный идеальный газ. Повторяя рассуждения, сделанные для одноатомного газа, следует изменить их в одном пункте: нет больше оснований считать, что вся кинетическая энергия молекул сводится только к кинетической энергии поступательного движения. Надо учесть, что двухатомная молекула уже не есть материальная точка и что модель такой молекулы можно представить себе как две материальные точки, находящиеся на некотором фиксированном расстоянии друг от друга. Такая модель похожа на гантель, которую употребляют спортсмены на тренировках. Но кинетическая энергия движущейся гантели состоит из энергии поступательного движения и энергии вращательного движения.

В механике называют числом степеней свободы движущегося тела число простейших видов движения, на которое может быть разложено данное сложное движение. В классической механике доказывается при этом так называемая теорема о равномерном распределении энергии по всем степеням свободы. При поступательном движении число механических степеней свободы равно трем, так как это движение может быть разложено на три составляющие, параллельные трем осям координат. Но энергия 1 моль идеального газа при учете только поступательного движения равна $\frac{3}{2} RT$, т. е. на каждую степень свободы приходится $\frac{RT}{2}$. Сколько же степеней свободы имеет движущееся поступа-

тельно и вращающееся в пространстве тело? Так как вращение в пространстве также может быть разложено на три составляющие — вокруг трех взаимно перпендикулярных осей, то всего такое тело имеет шесть степеней свободы. Однако гантель состоит из двух материальных точек. Момент инерции такой гантели при вращении вокруг оси, проходящей через эти точки, очевидно, равен нулю. Поэтому и кинетическая энергия, соот-

ветствующая вращению вокруг этой оси, тоже равна нулю. Это приводит к выводу, что вращающаяся гантель имеет не шесть, а пять степеней свободы. Следовательно, для нее

$$U = E_{\text{кин}} = \frac{5RT}{2} \quad (1.7.18)$$

Отсюда вытекает, что

$$c_v = \frac{dU}{dT} = \frac{5}{2}R \quad (1.7.19)$$

Подставляя сюда значение $R \approx 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, получают:

$$c_v = 20,8 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}); c_p = c_v + R \approx 29 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

Казалось бы, что для более сложных молекул, чем двухатомные, достаточно учесть одну выпавшую из расчета степень свободы. Однако это не так. Дело в том, что для трехатомных и еще более сложных молекул пренебрежение степенями свободы колебательных внутримолекулярных движений приводит к очень неточным результатам. Поэтому классическая теория теплоемкостей идеальных газов должна быть ограничена одно- и двухатомными газами.

В каком же соответствии находятся результаты этой теории с экспериментальными значениями теплоемкостей разреженных простых газов? Опыт показывает, что молярные изохорные теплоемкости всех одноатомных газов (аргон, криптон, ксенон, пары металлов) при обычных температурах действительно очень близки к значению $12,5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, а изобарные теплоемкости тоже не сильно отличаются от значения $21 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Для двухатомных газов (водород, азот, кислород и др.) значения молярных изохорных и изобарных теплоемкостей также очень близки к предсказанным значениям: $c_v = 21 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ и $c_p = 29 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Однако, по изложенной теории, теплоемкости газов не должны зависеть от температуры, что находится в явном противоречии с опытом. Теплоемкости газов медленно растут с повышением температуры. Такое противоречие с теорией связано, во-первых, с тем, что принятые для расчета модели молекул лишь очень приближенно отражают их фактическую структуру, а во-вторых, с тем, что теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы справедлива лишь при достаточно высоких температурах. При низких температурах не все степени свободы одинаково «возбуждены».

Рассмотрим теперь квантовую теорию теплоемкости идеальных кристаллов. Будем подразумевать под идеальным кристаллом очень упрощенную модель твердого тела. В каждом узле правильной кубической кристаллической решетки находится по одному атому данного вещества. Атомы совершают гармонические колебания около положений равновесия. Поэтому эти атомы называются гармоническими осцилляторами. Примем в

качестве упрощающего предположения, что все атомы колеблются с одинаковой частотой, равной ν . Пусть далее кристалл содержит N атомов, где N — постоянная Авогадро ($N = 6,02 \times 10^{23}$). Энергия кристалла состоит из кинетической энергии колебаний атомов около положений равновесия и потенциальной энергии их взаимодействия друг с другом. Так как колебание каждого атома может быть разложено на три составляющие параллельно трем осям координат, то, пользуясь введенной терминологией, можно сказать, что система имеет три степени свободы механического движения. В механике доказывается, что средняя потенциальная энергия гармонического осциллятора равна его средней кинетической энергии. Поэтому, если бы мы решали задачу в классическом приближении, т. е. не учитывали бы квантовые ограничения, которым должна подчиняться система гармонических осцилляторов, то решение задачи о теплоемкости кристалла было бы необычайно простым. Представим себе, что кристалл окружен одноатомным паром того же вещества. Атомы пара сталкиваются с атомами твердого тела, и при столкновениях происходит обмен энергией. Следовательно, теорема о равномерном распределении энергии по всем степеням свободы должна распространяться и на твердое тело. Но в газе на одну степень свободы приходится $\frac{RT}{2}$ единиц энергии. Осциллятор имеет три степени свободы, значит, его кинетическая энергия в классическом приближении равна:

$$U_{\text{кин}} = \frac{3}{2}RT, \quad (1.7.20)$$

а так как $U_{\text{пот}} = U_{\text{кин}}$, то вся энергия

$$U = U_{\text{кин}} + U_{\text{пот}} = 3RT, \quad (1.7.21)$$

следовательно, теплоемкость c_v должна быть равна:

$$c_v = \frac{dU}{dT} = 3R \quad (1.7.22)$$

Однако этот результат неточен вследствие того, что при его выводе явно игнорировалась квантовая природа системы осцилляторов. Что это значит? Согласно основным положениям квантовой теории энергия осциллятора может изменяться не непрерывно, а дискретно — порциями — квантами, равными $h\nu$, где h — постоянная Планка ($6,6256 \cdot 10^{-34}$ Дж·с). Поэтому при столкновениях атомов пара с атомами кристалла энергия также может передаваться только целыми квантами. Отсюда следует, что если в момент столкновения энергия газовой молекулы ϵ будет меньше $h\nu$, то эта энергия вообще не будет передана осциллятору; если энергия газовой молекулы будет больше $h\nu$, но меньше $2h\nu$, то эта молекула передаст твердому телу только энергию $h\nu$ и т. д. Это рассуждение показывает, что вследствие квантования энергии осцилляторов энергия кристалла будет

меньше значения, даваемого формулой (I.7.21). Сравнительно несложный расчет, проведенный впервые А. Эйнштейном, подробности которого здесь не рассматриваются, показывает, что учет квантования приводит к такому значению энергии:

$$U = 3RT \frac{(h\nu/kT)}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (\text{I.7.23})$$

Дифференцируя (I.7.23) по температуре, получают:

$$c_v = \frac{dU}{dT} = 3R \frac{e^{h\nu/kT} (h\nu/kT)^2}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \quad (\text{I.7.24})$$

Здесь k — газовая постоянная, отнесенная не к 1 моль, а к одной молекуле (т. е. $k = R/N$). Формулы Эйнштейна (I.7.23) и (I.7.24) приводят к двум важным выводам:

1. При очень низких температурах (т. е. при $T \rightarrow 0$), когда средние энергии газовых молекул много меньше энергии кванта $\epsilon \ll h\nu$ и, следовательно, перераспределение энергии вообще не происходит, теплоемкость c_v кристалла стремится к нулю $c_v \rightarrow 0$. Этот результат качественно подтверждается опытом.

2. При достаточно высоких температурах, когда все степени свободы возбуждены, теплоемкость атомного кристалла стремится к значению $3R$:

$$(c_v)_{T \rightarrow \infty} = 3R \approx 25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Последний результат был известен химикам еще очень давно как эмпирический закон Дюлонга и Пти, гласящий, что молярная теплоемкость кристаллов простых веществ близка к $25 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

Предложенные уточнения формулы Эйнштейна, разработанные в основном П. Дебаем и в дальнейшем В. В. Тарасовым, исходят из того, что вместо частоты ν , одинаковой для всех атомов твердого тела, вводят целый спектр частот.

Несмотря на правильность некоторых оценок, следует констатировать, что теория теплоемкостей практически бессильна в количественном предсказании температурной зависимости теплоемкостей, кроме случаев идеального газа и идеального кристалла. Вместе с тем без знания этой зависимости невозможно решать важнейшие физико-химические задачи о тепловых эффектах реакций и о химических равновесиях. Поэтому для решения поставленного вопроса приходится обращаться к опыту.

Теплоемкости огромного количества известных веществ были с высокой точностью измерены в более или менее широких интервалах температур. Найденные значения теплоемкостей были сведены в удобные таблицы. Для этого эти значения были представлены одним из двух способов: или в форме трехчлена такого вида:

$$c = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 \quad (\text{I.7.25a})$$

или в форме:

$$c = a_0 + a_1 T + a_2 T^{-2} \quad (I.7.256)$$

Здесь c — молярная теплоемкость данного вещества; T — температура; a_0 , a_1 и a_2 или a_0 , a_1 и a_2 — эмпирически подбираемые числа, с помощью которых экспериментальные теплоемкости удается с достаточной для практических целей точностью представить в виде формул (I.7.25). При этом обязательно указывается, в каком интервале температур эта формула правильно отражает опыт. За пределами указанного интервала пользование этими формулами может привести к существенным неточностям. После того как коэффициенты a_0 , a_1 , a_2 (или a_0 , a_1 и a_2) подобраны, составляется сводка всех результатов в виде таблицы, состоящей из шести столбцов. В первом столбце указывается название вещества; в четырех следующих столбцах указываются численные значения a_0 , a_1 , a_2 и [(если для данного вещества использована формула (I.7.256), а не формула (I.7.25а)] a_2 . В последнем столбце обязательно указан температурный интервал, в котором были определены значения коэффициентов a .

Как правило, эти таблицы составляются для молярных изобарных теплоемкостей. Если требуется определить не молярную, а удельную теплоемкость, то достаточно поделить найденные в таблице значения коэффициентов a на относительную молярную массу данного вещества. Если же требуется найти по таблице не изобарную, а изохорную теплоемкость, то для газообразных (при указанных температурах) веществ надо воспользоваться формулой (I.7.15). В случае же, если данное вещество не является газом, то вследствие того, что в правой части уравнения (I.7.13) второй член для твердых и жидких тел очень мал по сравнению с первым членом, считают:

$$c_p \approx c_v \quad (I.7.26)$$

В главах II и III будут рассмотрены примеры применения таких таблиц.

Запишем теперь еще раз уравнение первого начала термодинамики для обратимых процессов в закрытых системах через параметры состояния p , v , T и C .

Так как по уравнению (I.7.12) $dU = C_v dT$, а по уравнению (I.6.15) $dW = pdv$, то

$$dQ = dU + dW = C_v dT + pdv \quad (I.7.27)$$

Если процесс изохорный, то энергия, обмененная системой с окружающей средой в форме теплоты, обозначаемая символом Q_v , равна:

$$dQ_v = C_v dT, \text{ или } Q_v = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad (I.7.28)$$

Если процесс изобарный, то соответственно получают:

$$dQ_p = C_v dT + p dv,$$

или

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT + \int_{v_1}^{v_2} p dv = Q_v + p(v_2 - v_1) \quad (I.7.29)$$

Последняя формула позволяет сделать еще один важный вывод. Перепишем ее в следующем виде:

$$Q_p = (U_2 + pv_2) - (U_1 + pv_1) \quad (I.7.30)$$

Так как U есть функция состояния, а p и v — параметры состояния, то выражение $(U + pv)$ тоже есть функция состояния. Обозначим ее символом H и назовем энтальпией. Эта функция играет очень большую роль при изучении теплот химических реакций. Очевидно, что

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q_p \quad (I.7.31)$$

В изохорном процессе W равно нулю, и поэтому

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_v \quad (I.7.32)$$

Из формул (I.7.31) и (I.7.32) следует, что в обратимых изохорных и изобарных процессах количества энергии, которыми система обменивается с окружающей средой (так называемые «теплоты процессов» Q_v и Q_p), являются изменениями некоторых функций состояния: Q_v есть изменение энергии системы, а Q_p — ее энтальпии. Следовательно, величины Q_v и Q_p зависят в этих случаях только от начального и конечного состояний системы и не зависят от промежуточных состояний.

§ 8. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

В предыдущих параграфах часто применялись термины «начальное» и «конечное» состояние системы. Для обратимых процессов было показано, что можно мысленно поменять местами начальное и конечное состояние и заставить систему изменяться в обратном направлении, проходя через те же самые промежуточные состояния. Таким образом, как бы постулировалось, что прямое и обратное направление в известном смысле равноправны. Однако более внимательный анализ реальных процессов, протекающих в природе, показывает, что процессы, переводящие систему из одного состояния в другое, и обратные им процессы, переводящие систему из второго состояния в первое, неравноценны.

В самом деле, пусть, например, система состоит из двух частей, имеющих в какой-то момент времени различную температуру. Приведем эти две части в контакт друг с другом. Весь многовековой практический опыт позволяет предсказать, что в такой системе без всякого воздействия извне (как говорят, самопроизвольно) пойдет процесс выравнивания температур. Если, наоборот, в исходный момент обе части системы имели одина-

ковую температуру, то тот же опыт утверждает, что самопроизвольно не будет протекать процесс понижения температуры одной части системы и повышения температуры другой части. Таким образом, существует принципиальное различие между прямым и обратным процессами: один протекает самопроизвольно, второй нет.

Рассмотрим другой пример. Система состоит из двух изолированных друг от друга частей, заполненных двумя различными газами. Если убрать перегородку, разделяющую части системы, то начнется процесс смешения этих газов, который будет идти самопроизвольно, пока концентрации газов не выравняются. Обратный процесс — разделение однородной смеси газов на отдельные компоненты — самопроизвольно не протекает.

Третий пример относится к химии. Смешаем при комнатной температуре газообразные аммиак и хлороводород. При этом самопроизвольно будет протекать химическая реакция образования твердого в этих условиях хлорида аммония. В этих условиях хлорид аммония практически вполне устойчив, и поэтому обратный процесс — его разложение на аммиак и хлороводород — самопроизвольно при комнатной температуре не происходит.

Обобщая эти примеры, можно утверждать, что в любой системе два произвольно выбранных состояния (обозначим их символами «1» и «2») различаются тем, что процесс перехода из состояния 1 в состояние 2 самопроизволен, а обратный процесс — переход из состояния 2 в состояние 1 самопроизвольно не идет. Отсюда можно заключить, что существует какой-то объективный критерий, позволяющий установить принципиальное различие между рассматриваемыми двумя состояниями системы, и тем самым понять, какие процессы в природе самопроизвольны, а какие нет. Вместе с тем анализ показывает, что в рамках первого начала термодинамики такой критерий установить невозможно. Действительно, если обратимый переход из начального состояния в другое, бесконечно близкое к нему состояние изменяет энергию системы на dU и при этом члены δQ и δW характеризуются определенными знаками, то, казалось бы, достаточно переменить знаки у δQ и δW , чтобы процесс изменил направление и система вернулась бы в исходное состояние. Опыт же показывает, что прямой и обратный процессы принципиально неравноценны.

Таким образом, первое начало термодинамики, дающее строгое количественное описание того, как изменяется энергия любой системы в результате обмена энергией с окружающей средой в форме теплоты или работы или в результате обмена веществом, не дает возможности классифицировать процессы на самопроизвольные и несамопроизвольные и тем самым предсказывать направление процессов в природе, т. е. предвидеть процессы эволюции данной термодинамической системы. Эти соображения приводят к выводу, что необходимо сформулировать еще один естественнонаучный закон, независимый от первого начала

термодинамики, который позволил бы определить искомый критерий направления процессов в природе. Такой закон получил название «второе начало термодинамики».

Так как очевидно, что невозможно искать критерий направления отдельно для любого мыслимого конкретного процесса в любой системе, то логическая природа второго начала термодинамики такова: рассматривается какой-нибудь один по возможности простой процесс, для которого многовековой практический опыт всего человечества позволяет четко указать, какое направление самопроизвольно, а какое несамопроизвольно. После этого принимается в качестве постулата утверждение о неосуществимости в природе самопроизвольного протекания рассматриваемого процесса в одном из направлений. Опираясь на этот постулат, доказывается, что в природе существует некоторая функция состояния, знак изменения которой в любом мыслимом процессе, а не только в том, который был выбран для формулировки исходного постулата, позволяет однозначно определять, какие процессы самопроизвольны, а какие нет.

Предлагались различные исходные постулаты для доказательства существования такой функции состояния, знак изменения которой мог бы служить критерием направления процесса. Надо, однако, подчеркнуть, что логически все эти формулировки равноценны, т. е., приняв одну из них в качестве постулата, можно строго доказать справедливость другой.

Так, Р. Клаузиус положил в основу постулат: в природе неосуществим самопроизвольный процесс перехода теплоты от менее нагретого тела к более нагретому.

По В. Кельвину, постулат второго начала термодинамики сводится к следующему: в природе неосуществим такой замкнутый процесс (т. е. процесс, возвращающий систему в исходное состояние), единственным результатом которого было бы совершение некоторой работы и переход порции теплоты (лучше сказать, энергии в форме теплоты) от более холодного тела к более нагретому.

Постулат, предложенный К. Каратеодори, не так прозрачно ясен, как два предыдущих, но логически равноценен им: вблизи каждого состояния системы имеются другие состояния, недостижимые из исходного в адиабатном процессе.

Любой из этих постулатов можно рассматривать как качественную формулировку второго начала термодинамики, позволяющую логическим путем прийти к его математической количественной формулировке. Для этого необходимо, опираясь на этот постулат, доказать, что существует некоторая функция состояния, знак изменения которой есть искомый критерий самопроизвольного направления процессов.

В следующем параграфе будет приведено это доказательство, однако исходный постулат при этом будет сформулирован иначе и ближе к задачам физической химии, чем это принято в громадном большинстве руководств по термодинамике уже более ста

лет. Традиционный ход этого доказательства таков: сначала рассматривается работа тепловой машины, рабочее тело которой — идеальный газ; машина работает обратимо по циклу из двух изотерм и двух адиабат. Для этой машины в рамках первого начала термодинамики строго доказывалось, что ее коэффициент полезного действия (отношение произведенной работы к отнятому у нагревателя теплу) равен $(T_1 - T_2)/T_1$, где T_1 — температура нагревателя, а T_2 — температура холодильника. Затем, ссылаясь на практический опыт, принимают постулат Кельвина (см. выше) и доказывают, что осуществление тепловой машины с большим коэффициентом полезного действия привело бы к нарушению этого постулата. Далее, полученный результат обобщается на любой циклический процесс и таким путем доказывается, что в обратимом процессе интеграл от функции dQ/T по замкнутому контуру равен нулю.

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (1.8.1)$$

Это эквивалентно утверждению, что dQ/T есть дифференциал некоторой функции состояния S , т. е.

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1 \quad (1.8.2)$$

Ниже также будет доказана справедливость формулы (1.8.2), но при этом ход доказательства будет резко отличаться от традиционного пути. Для этого есть по крайней мере три основания.

Во-первых, представляется совершенно неестественным (хотя логически безукоризненным) обосновывать один из основных законов химической термодинамики теорией тепловых машин.

Во-вторых, в качестве логической основы того или иного раздела науки предпочтительно исходить не из негативного по форме принципа (неосуществим процесс...), а из принципа с позитивным утверждением (в природе осуществим ... и т. д.).

В-третьих, для обоснования химической термодинамики желательно сформулировать постулат, более физико-химический по существу, чем постулат Кельвина.

В качестве такого исходного постулата примем следующее утверждение. В природе осуществимы состояния вещества, сколь угодно близкие к состоянию идеального газа. В понятие «идеальный газ» при этом вкладывается такое содержание:

Идеальный газ — это коллектив не взаимодействующих друг с другом молекул, совершающих хаотическое «тепловое» движение. Энергия этого коллектива — это только кинетическая энергия движения его молекул. Потенциальная энергия этого коллектива молекул равна нулю. Поэтому ни энергия, ни изохорная теплоемкость идеального газа не зависят от средних расстояний между молекулами, т. е. от объема системы.

В традиционном методе изложения нигде не используется утверждение о том, что изохорная теплоемкость идеального газа не зависит от объема. Поэтому при традиционном изложении это утверждение надо отдельно доказывать. Приняв эти положения в качестве постулата, можно строго доказать справедливость формулы (I.8.2).

§ 9. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ

В этом параграфе вводится новая функция состояния, свойства которой позволяют математически сформулировать второй основной закон термодинамики. Эта функция называется энтропией.

Рассмотрим снова систему, имеющую температуру T и обратимо обменивающуюся энергией с окружающей средой. Бесконечно малую порцию энергии, перешедшую в систему из среды в форме теплоты, будем по-прежнему обозначать символом δQ . Частное от деления δQ на T обозначим символом dS , а величину S назовем энтропией:

$$dS \equiv \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{по определению}) \quad (\text{I.9.1})$$

Покажем, что функция S , определенная тождеством (I.9.1), есть функция состояния. Это означает, что если в результате процесса система переходит от начального состояния 1 в конечное состояние 2, то изменение S зависит только от конечного и начального состояния и не зависит от промежуточных состояний, т. е. не зависит от пути процесса. Строго говоря, то обстоятельство, что изменение энтропии в (I.9.1) обозначено символом dS , а не δS , уже как бы предвосхищает, что S есть функция состояния. Теперь предстоит доказать это.

Доказательство этого положения сводится к тому, что нужно показать справедливость выражения

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1 \quad (\text{I.9.2})$$

Рассуждение будет опираться на два положения (постулата):

1. Вещество может находиться в состоянии, в котором уравнение состояния имеет вид:

$$pv = RT \quad (\text{I.9.3})$$

2. В этом состоянии ни энергия системы, ни ее изохорная теплоемкость c_v не зависят от объема системы $dc_v/dv = 0$.

Доказательство уравнения (I.9.2) складывается из двух этапов. В первом будет доказана справедливость (I.9.2) для идеального газа, во втором — для любого тела.

Доказательство первого утверждения опирается на основную теорему дифференциального исчисления. Если z есть функция двух переменных x и y , то для того, чтобы бесконечно малое изменение z было полным дифференциалом dz , необходимо и достаточно, чтобы в выражении

$$dz = \varphi(x, y) dx + \psi(x, y) dy \quad (I.9.4)$$

функции $\varphi(x, y)$ и $\psi(x, y)$ удовлетворяли следующему условию:

$$\left(\frac{\partial \varphi(x, y)}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial \psi(x, y)}{\partial x}\right)_y \quad (I.9.5)$$

В этом и только в этом случае

$$\int_1^2 dz = z_2 - z_1 \quad (I.9.6)$$

Применим эти соображения к идеальному газу. На основании первого закона термодинамики для любого процесса можно написать:

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (I.9.7)$$

Для идеального газа единственная форма работы — это работа расширения, которая для обратимого процесса равна: $\delta W = p dv$. В § 7 было показано, что $dU = c_v dT$. Поэтому

$$\delta Q = c_v dT + p dv$$

Разделив это выражение почленно на T , учтя, что $dx/x = d \ln x$, и воспользовавшись уравнениями (I.9.1) и (I.9.3), можно написать:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{c_v}{T} dT + \frac{p}{T} dv = c_v d \ln T + R d \ln v$$

Для этого выражения справедливо (I.9.5). Действительно, теплоемкость идеального газа не зависит от объема, поэтому $(\delta c_v / \delta v)_T = 0$, а так как $R = \text{const}$, то $(\delta R / \delta T)_v = 0$. Следовательно, для идеального газа dS есть полный дифференциал, т. е. энтропия есть функция состояния.

Теперь надо доказать, что это справедливо для любого тела. Для доказательства рассмотрим изолированную от внешнего мира систему, состоящую из двух подсистем, разделенных перегородкой, «прозрачной» для энергии в форме теплоты (т. е. теплопроводной). Температура в системе пусть будет T . Одна из подсистем « α » есть идеальный газ, другая « β » — любое тело. Пусть некоторый обратимый процесс включает в себя переход бесконечно малой порции энергии в форме теплоты из β в α . Величина этой порции δQ^α . Для подсистемы α доказано, что

$$\frac{\delta Q^\alpha}{T} = dS,$$

где dS — полный дифференциал и S — функция состояния. Но очевидно, что в результате рассмотренного процесса из подсистемы β ушло в форме теплоты количество энергии δQ^β , равное δQ^α . Но так как $\delta Q^\alpha/T$ есть полный дифференциал (т. е. интеграл $\int_1^2 \frac{\delta Q^\alpha}{T} = \int_1^2 dS^\alpha = S_2^\alpha = S_1^\alpha$ не зависит от пути про-

цесса, а зависит только от конечного и начального состояния), то и $\delta Q^\beta/T$, равное $-\delta Q^\alpha/T$, также есть полный дифференциал. Таким образом, в любой системе энтропия, определенная формулой (I.9.1), есть функция состояния, и поэтому формула (I.9.2) справедлива в общем случае.

Функция состояния S обладает рядом замечательных свойств. Рассмотрим адиабатную систему, т. е. систему, не обменивающуюся с окружающей средой энергией в форме теплоты. Обмен энергией в форме работы для этой системы возможен. Пусть в этой системе происходят только обратимые процессы. Первый закон термодинамики имеет вид:

$$dU = \delta Q_{обр} - \delta W_{обр} \quad (I.9.8)$$

Только что было доказано, что $\delta Q_{обр} = TdS$, а так как в данном случае $\delta Q = 0$, то

$$dS_{обр} = \frac{dU + \delta W_{обр}}{T} = 0, \quad (I.9.9)$$

Следовательно, в адиабатной системе, если все процессы в ней обратимы, $dS_{обр} = 0$, т. е. $S_{обр} = \text{const}$. Энтропия в такой системе постоянна.

Пусть теперь в этой системе при том же значении dU произошел необратимый процесс. Так как $\delta W_{необр} < \delta W_{обр}$ то вместо уравнения (I.9.9) справедливо будет неравенство (I.9.10):

$$dS_{необр} > \frac{dU + \delta W_{необр}}{T} \quad (I.9.10)$$

Правая часть этого неравенства равна $\frac{\delta Q_{необр}}{T}$. Система адиабатна. Поэтому $\delta Q_{необр} = 0$. Следовательно, из (I.9.10) вытекает что

$$dS_{необр} > 0, \quad (I.9.11)$$

т. е. энтропия в адиабатной системе при любом необратимом процессе возрастает.

Доказанные свойства энтропии составляют содержание второго закона термодинамики, который может быть сформулирован следующим образом: в адиабатной системе при любом обратимом процессе энтропия остается постоянной ($dS = 0$), а при любом необратимом процессе энтропия возрастает ($dS > 0$):

$$dS \geq 0 \quad (I.9.12)$$

Знак равенства относится к обратимым процессам, знак неравенства — к необратимым.

Если система не является адиабатной, то изменение энтропии dS может быть вызвано двумя причинами: необратимыми процессами в системе (dS^α) и обменом энергией в форме теплоты с окружающей средой (dS^β). Поэтому

$$dS = dS^\alpha + dS^\beta \quad (I.9.13)$$

Слагаемое dS^α называется производством энтропии. Величина dS^α всегда положительна. Слагаемое dS^β может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от того, сообщается теплота системе ($\delta Q > 0$) или отнимается ($\delta Q < 0$). Объединяя оба закона термодинамики в одно выражение и записав работу δW в виде $-\delta W = \Sigma Y dy$, можно написать:

$$dU \leq TdS + \Sigma Y dy \quad (I.9.14)$$

Как и в (I.9.12), знак равенства относится к обратимым процессам, знак неравенства — к необратимым. В простейшем случае, если учитывается только работа расширения, объединенное выражение двух законов термодинамики имеет вид:

$$dU \leq TdS - pdv \quad (I.9.15)$$

Энтропия является аддитивной функцией, и ее значение для всей системы есть сумма ее значений для всех частей системы.

Доказанные свойства энтропии позволяют решить следующую важнейшую проблему. Пусть имеется любая адиабатная система в двух каких-то состояниях 1 и 2. Допустим далее, что существует алгоритм, позволяющий вычислить разность энтропий системы в этих двух состояниях: $\Delta S = S_2 - S_1$ (как это сделать, будет показано в следующем параграфе). Если в результате вычисления окажется, что $\Delta S = 0$, то на основании (I.9.12) следует сделать вывод, что в системе возможны лишь обратимые процессы. Другими словами, никакие реальные процессы невозможны. Система находится в термодинамическом равновесии.

Если окажется, что $\Delta S > 0$, то в системе возможны реальные — самопроизвольные процессы, переводящие систему из состояния 1 в состояние 2. Если же в результате вычислений получим, что $\Delta S < 0$ (т. е. S_2 меньше, чем S_1), то это указывает на самопроизвольные процессы, переводящие систему из состояния 2 в состояние 1.

Таким образом, знак изменения энтропии является критерием направления самопроизвольных процессов или состояния равновесия в адиабатной системе. Аналогичные критерии возможны и для других систем. Они будут сформулированы с использованием понятия энтропии и рассмотрены в § 13.

§ 10. РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ

Из самого определения энтропии (I.9.1) следует, что размерность этой величины есть энергия, деленная на температуру. В СИ единицей для измерения энтропии будет джоуль на кельвин (Дж·К⁻¹).

Вычисление изменения энтропии при обратимых процессах производится по формуле (I.9.2):

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + \delta W}{T} \quad (\text{I.10.1})$$

Интегрирование в формуле (I.10.1) проводится по-разному для различных процессов:

1. Адиабатный процесс: $\delta Q = 0$, поэтому $\Delta S = 0$.
2. Изотермический процесс: $T = \text{const}$. Вынося T за знак интеграла, можно написать: $\Delta S = Q/T$.
3. Изобарный процесс: $\delta Q = C_p dT$. Если приближенно для небольшого интервала температур считать C_p независимым от T , то

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{I.10.2})$$

Если же учитывать, что $C_p = C_p(T)$, т. е. что теплоемкость есть функция температуры, то, записав $C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2$ (см. § 7), интегрирование выполняется следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{a_0 + a_1 T + a_2 T^2}{T} dT = \\ &= a_0 \ln \frac{T_2}{T_1} + a_1 (T_2 - T_1) + \frac{a_2}{2} (T_2^2 - T_1^2) \end{aligned} \quad (\text{I.10.3})$$

4. Изохорный процесс. В этом случае можно повторить все рассуждения, приведенные для изобарного процесса, заменив везде теплоемкость C_p на теплоемкость C_v .

Полученные формулы справедливы для любого тела. Если же система есть идеальный газ, то возможны некоторые дальнейшие уточнения. Пусть система (n молей идеального газа) переходит из состояния p_1, v_1, T_1 в состояние p_2, v_2, T_2 . При этом только два параметра (любых) являются независимыми, третий параметр определяется уравнением $pv = nRT$. Изменение энтропии при этом равно:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dU + \delta W}{T} = \int_1^2 \frac{dU}{T} + \int_1^2 \frac{\delta W}{T} =$$

$$= \int_1^2 \frac{nc_v dT}{T} + \int_1^2 \frac{p}{T} dv = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (\text{I.10.4})$$

Последнюю формулу можно записать еще в двух формах. Так как

$\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1 T_2}{p_2 T_1}$ и $c_p = c_v + R$, то

$$\Delta S = n(c_p - R) \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1 T_2}{p_2 T_1} = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (\text{I.10.5.})$$

Третья форма этого уравнения получится, если подставить вместо

$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{p_1 v_1}$ и снова воспользоваться тем, что $c_p - c_v = R$:

$$\Delta S = nc_p \ln \frac{p_2 v_2}{p_1 v_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2} = nc_p \ln \frac{v_2}{v_1} + nc_v \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (\text{I.10.6.})$$

Три последние формулы совершенно равноценны. Какой из них пользоваться, зависит от условий конкретной задачи. Очевидно, что из этих формул сейчас же могут быть получены формулы для частных случаев изотермического ($T_2 = T_1$), изобарного ($p_2 = p_1$) и изохорного ($v_2 = v_1$) процессов:

$$\left. \begin{aligned} \Delta S &= nR \ln \frac{v_2}{v_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}, & T &= \text{const} \\ \Delta S &= nc_v \ln \frac{T_2}{T_1}, & v &= \text{const} \\ \Delta S &= nc_p \ln \frac{T_2}{T_1}, & p &= \text{const} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.10.7})$$

§ 11. ЭНТРОПИЯ И ВЕРОЯТНОСТЬ.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ЗАКОНОВ ТЕРМОДИНАМИКИ:

КРИТИКА ИДЕИ О «ТЕПЛОЙ СМЕРТИ» ВСЕЛЕННОЙ

Понятие теплоты, через которую была определена энтропия, связано с идеей хаотического теплового движения молекул. Поэтому представляется возможным дать молекулярную интерпретацию энтропии. Однако в свое время (вторая половина XIX в.), когда после работ Р. Клаузиуса замечательный австрийский физик Л. Больцман предпринял исследования в этом направлении, его идеи встретили не просто недоверие, а самое резкое противодействие со стороны большинства его современников.

Л. Больцман ввел в науку представление о вероятности состояния термодинамической системы. Самопроизвольные процессы в адиабатной системе идут с возрастанием энтропии. По Л. Больцману, это означает, что система самопроизвольно переходит от менее вероятных состояний к более вероятным и, следовательно, энтропия связана с вероятностью состояния. Естественно, что идеи Больцмана требовали, чтобы было дано точное определение понятия «вероятность состояния». Для этого

нужно ввести представление о так называемых макросостояниях и микросостояниях. Описать состояние — это значит задать значения параметров этого состояния. При этом существует два пути. Можно задать макроскопические параметры, такие, как объем, давление, температура, и тем самым определить состояние системы. Будем называть состояние, описанное таким способом, макросостоянием. Но в принципе можно вместо макроскопических параметров задать положения и скорости всех молекул данной системы. Очевидно, что тем самым также будет описано состояние системы. Состояние, описанное таким способом, будем называть микросостоянием.

Одному и тому же макросостоянию может соответствовать огромное множество микросостояний. По Л. Больцману, чем большим числом микросостояний может реализоваться данное макросостояние, тем оно более вероятно. Термодинамической вероятностью (обозначаемой символом w) состояния системы называется число микросостояний, реализующих данное макросостояние.

Какая же связь существует между энтропией состояния и его термодинамической вероятностью? Как известно, вероятность сложного события пропорциональна произведению вероятностей простых событий, его составляющих. Если представить себе данную систему, состоящую из подсистем, и приписать каждой подсистеме вероятность w_i , то вероятность всей системы будет равна произведению всех w_i . Но если энтропия каждой подсистемы S_i , то энтропия всей системы равна не произведению, а сумме всех S_i . А так как задача состоит в том, чтобы найти связь между энтропией и вероятностью, то следует считать, что энтропия пропорциональна такой функции от вероятности, которая удовлетворяла бы условию, что вероятность мультипликативна, а энтропия аддитивна. Такая функция — логарифм. Поэтому (конечно, в результате более строгих математических рассуждений) Л. Больцман пришел к следующей формуле:

$$S = k \ln w \quad (\text{I.11.1})$$

Здесь S — энтропия, w — термодинамическая вероятность, а k — универсальный коэффициент пропорциональности, называемый константой Больцмана. Найдя для конкретного случая связь между S и w , Л. Больцман получил, что k равно частному от деления универсальной газовой постоянной R на постоянную Авогадро N :

$$k = \frac{R}{N} = \frac{8,31}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \quad (\text{I.11.2})$$

Чем более упорядочена в молекулярном отношении система, тем меньшим числом микросостояний она может быть реализована. Из формулы (I.11.1) следует, что ее энтропия будет меньше, чем у разупорядоченной системы. Но система самопроизвольно переходит от состояний с меньшей энтропией к состояниям с

большей энтропией. На основе молекулярных представлений это значит, что система самопроизвольно переходит от более молекулярно упорядоченного состояния к менее упорядоченным. Энтропия есть мера молекулярного беспорядка.

Молекулярно-статистический смысл энтропии приводит еще к одному выводу принципиального характера. Если представить себе систему, состоящую из очень малого числа молекул (мысленно разделив большую систему на множество подсистем, в каждой из которых число молекул мало), то число микросостояний малой системы перестает быть огромным числом, а так как тепловое движение молекул совершенно хаотично, то становятся реализуемыми сравнительно маловероятные состояния. Поясним это примером. Если система представляет собой газ, заключенный в каком-то объеме, то в наиболее вероятном состоянии концентрация этого газа должна быть равномерной. Это следует хотя бы из формулы (I.10.7) предыдущего параграфа. Если в какой-то части объема системы концентрация газа повышена по сравнению со средней, то это значит, что удельный объем этой порции газа понижен; обозначим его через v_1 . Если эта порция газа распространится по всему объему системы, то объем его станет $v_2 > v_1$. По формуле (I.10.7) изменение энтропии (при $T = \text{const}$) будет равно:

$$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1} > 0 \quad (\text{I.11.3})$$

Энтропия возросла. Это значит, что процесс выравнивания концентраций действительно самопроизволен, т. е. равномерная концентрация осуществляется бóльшим числом микросостояний и, следовательно, она более вероятна. Иначе будет обстоять дело, если число молекул в системе очень мало. Пусть, например, в некотором объеме v содержится всего две молекулы. Разделим мысленно объем v на две равные части: a и b . Каждая молекула движется независимо от другой, и вероятность¹ того, что она в данный момент находится в объеме a , будет равна $1/2$. Вероятность того, что в данный момент и вторая молекула будет в a равна $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{2^2} = \frac{1}{4}$. Но это, очевидно, означает, что в течение $1/4$ времени «концентрация» газа будет крайне неравномерна: обе молекулы находятся в объеме a , а объем b будет пуст; если исходная концентрация была равномерной (одна молекула в a , а другая в b), то уже через очень короткое время в системе произойдет процесс, запрещенный вторым законом термодинамики, а именно первоначально равномерная концентрация превратится (пусть ненадолго!) в неравномерную, т. е. эн-

¹ Здесь имеется в виду не термодинамическая вероятность w , а вероятность в обычном смысле теории вероятностей, т. е. отношение числа благоприятных событий к общему числу возможных событий.

тропия самопроизвольно понизится, а не возрастет. Если в системе будет не две, а три молекулы, то вероятность того, что все эти молекулы соберутся в a , будет $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{2^3} = \frac{1}{8}$.

И в этой системе хотя и реже, но все же еще очень часто второй закон термодинамики будет нарушаться. Если число молекул будет N , то вероятность того, что весь газ сконцентрируется в a , будет $\frac{1}{2^N}$. С ростом N это число будет очень быстро уменьшаться.

Поясним этот результат примером. Пусть объем некоторой порции газа при комнатной температуре будет равен объему куба с ребром, равным толщине листа бумаги $\sim 0,15$ мм. Пусть давление в этом объеме будет равно остаточному давлению, которое удастся получить с помощью современных вакуумных насосов, — приблизительно 10^{-7} Па (одна десятимиллионная паскаля). Допустим, что каждую секунду фиксируется положение всех молекул в ней. Как часто будет реализоваться микросостояние, при котором все молекулы будут собираться в одной половине этого крохотного объема системы при глубочайшем вакууме? Число молекул в системе N будет, как нетрудно подсчитать, равно $\sim 10^2$. Число микросостояний (соответствующих тому, что все 100 молекул будут находиться в половине объема) будет составлять одно на $2^{100} \approx 10^{30}$ состояний. Следовательно, его придется ожидать 10^{30} с. С чем сравнить это число? Примем за единицу времени возраст Земли, который, по современным оценкам, составляет $\sim 4 \cdot 10^9$ (четыре миллиарда!) лет: $4 \cdot 10^9$ лет $\approx 10^{17}$ с. Таким образом, срок 10^{30} с в 10^{13} (десять тысяч миллиардов!) раз больше возраста Земли! Если же взять меньший объем, например в сто раз, то соответствующий срок вместо 10^{30} с станет равным всего 0,5 с. Процесс, который для не очень малого коллектива молекул фактически запрещен вторым началом термодинамики, происходит с большой частотой при очень малом числе молекул. Другими словами, макроскопическое нарушение второго закона термодинамики невозможно, несмотря на хаотичность теплового движения молекул. Этот вывод совершенно не исключает микроскопические локальные нарушения второго закона, происходящие в коллективах из очень малого числа молекул. Например, в газе, в котором уже установилось термодинамическое равновесие (все концентрации выравнялись), непрерывно в очень малых объемах происходят локальные повышения и понижения концентрации молекул, так называемые флуктуации плотности.

Проведенные рассуждения и сделанные оценки вероятности различных событий приводят к выводу огромного принципиального значения. Второй закон термодинамики — это закон статистический, строго применимый только к большому числу молекул, т. е. к макроскопическим процессам. К коллективам из

очень малого числа молекул, т. е. к микроскопическим процессам, этот закон неприменим.

А как обстоит дело с первым законом термодинамики?

Конечно, если считать, как это часто делают, что первый закон термодинамики — это не что иное, как закон сохранения энергии, то в этом случае он не имел бы статистического характера. Закон сохранения энергии — один из основных законов природы — в равной степени справедлив и для макроскопических, и для микроскопических процессов. Однако в § 4 было показано, что хотя первый закон термодинамики тесно связан с законом сохранения энергии и опирается на него, но он имеет содержание, выходящее за пределы закона сохранения энергии, а именно первый закон термодинамики устанавливает наличие обмена энергией между термодинамической системой и окружающей средой в двух формах — работы и теплоты. Но различие между этими двумя понятиями может иметь смысл только на статистическом языке. Если система состоит из единиц молекул, то невозможно провести границу между работой и теплотой. В этом смысле первый закон термодинамики также имеет статистический смысл. Таким образом, вся термодинамика есть наука статистическая, применимая только к большим коллективам молекул. Смысл этой науки состоит в том, что она позволяет описывать поведение систем, состоящих из огромного числа молекул, находящихся в хаотическом тепловом движении не при помощи микроскопических (положения и скорости всех молекул), а при помощи макроскопических параметров.

В заключение этого параграфа остановимся на одной неправильной интерпретации второго закона термодинамики, сформулированной одним из создателей термодинамики — Р. Клаузиусом. Самопроизвольные процессы, происходящие в любой адиабатной системе, характеризующиеся возрастанием энтропии, приводят к тому, что все интенсивные параметры состояния (температуры, давления, концентрации, электрические потенциалы и др.), различия которых в различных частях системы являются причиной процессов, постепенно выравниваются. По Р. Клаузиусу, это означает, что когда все интенсивные параметры в системе выравниваются, то энтропия достигнет максимального значения в этой системе и никакие дальнейшие макроскопические процессы в системе не будут возможны.

Это рассуждение, справедливое для изолированной системы, Р. Клаузиус обобщил и применил ко всей Вселенной в целом. По Клаузиусу, энтропия Вселенной стремится к максимуму, при котором значения всех интенсивных параметров выравниваются и все процессы во Вселенной прекратятся. Такое состояние Р. Клаузиус назвал «тепловой смертью» Вселенной.

Однако это рассуждение и связанное с ним предсказание «тепловой смерти» Вселенной совершенно не корректны! Второй закон имеет ясный физический смысл только тогда, когда его применяют к любой ограниченной системе. При попытке обоб-

щитить этот закон на всю Вселенную в целом теряют всякий смысл все те понятия и величины, которые составляли содержание второго закона. Интерпретация Р. Клаузиуса и предсказание «тепловой смерти» Вселенной полностью лишены физического смысла.

§ 12. ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ

Первому началу термодинамики (для закрытых систем) была придана следующая математическая формулировка:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (I.12.1)$$

Для более общего случая открытых систем соответствующее уравнение имело вид:

$$dU = \delta Q - \delta W + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (I.12.2)$$

Для обратимых процессов член δW может быть выражен через параметры состояния (обобщенные силы и обобщенные координаты). В этом случае

$$\delta W = dW_{\text{макс}} = \sum_{j=1}^l Y_j dy_j \quad (I.12.3)$$

Для таких процессов δQ есть изменение какой-то функции состояния, и поэтому $\delta Q = dQ$. В рамках первого начала термодинамики вид и смысл этой функции состояния не мог быть определен. Математическая формулировка второго начала термодинамики позволила строго утверждать, что для обратимых процессов отношение dQ/T (это отношение называют приведенной теплотой) равно дифференциалу функции состояния, называемой энтропией:

$$dS = dQ/T \quad (I.12.4)$$

Поэтому, комбинируя уравнения (I.12.2), (I.12.3) и (I.12.4), можно написать уравнение, объединяющее оба начала термодинамики. Для обратимых процессов

$$dU = TdS + \sum_{j=1}^l Y_j dy_j + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (I.12.5)$$

Это уравнение носит название «фундаментальное уравнение термодинамики». Оно в сжатом виде резюмирует все термодинамическое содержание предыдущих параграфов

Так как в необратимых процессах $TdS > \delta Q_{\text{необр}}$, то в таких процессах

$$dU < TdS + \sum_{j=1}^l Y_j dy_j + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (I.12.6)$$

Первая сумма в уравнении (I.12.5) или неравенстве (I.12.6) отражает все виды работы, которые совершает система. Какие именно виды работы следует учитывать, зависит от того, к какой конкретной физико-химической задаче применяется уравнение. Фактически в различных главах нашего курса будут учитываться три формы работы: работа расширения ($-pdv$), работа образования новой поверхности (σds) (в главе «Поверхностные явления») и работа перемещения электрических зарядов в электрическом поле (Edq) (в главе «Электрохимия»). Поэтому, раскрывая знаки суммы в уравнении (I.12.5), можно переписать фундаментальное уравнение термодинамики в следующем виде:

$$dU = TdS - pdv + \sigma ds + Edq + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \\ \dots + \mu_k dn_k \quad (\text{I.12.7})$$

Еще раз подчеркнем, что в зависимости от содержания той или иной задачи будут учитываться в уравнении (I.12.7) не все члены, а только те, которые по физическому смыслу данной задачи необходимы. Например, если система не содержит свободных электрических зарядов, то $dq = 0$ и член Edq не будет фигурировать в фундаментальном уравнении. Точно так же, если система однородна и не разделена поверхностями на части (на фазы), то член σds равен нулю. Если число молей i -го компонента n_i не изменяется, то $dn_i = 0$ и соответствующий член (или члены) $\mu_i dn_i = 0$.

До сих пор предполагалось, что члены типа $\mu_i dn_i$ должны присутствовать в фундаментальном уравнении только в случае открытых систем, т. е. систем, обменивающихся веществом с окружающей средой. Однако необходимо несколько расширить область применения этого уравнения. Рассмотрим закрытую систему, в которой могут протекать химические реакции. Это означает, что в ходе реакции изменяется состав системы. Какие-то вещества образуются, и соответствующие числа молей для них возрастают (т. е. $dn_i > 0$), какие-то вступают в реакцию, их числа молей уменьшаются (т. е. $dn_k < 0$). Поэтому для закрытых систем, в которых возможны химические реакции, сумма $\sum_{\mu_i} dn_i$ может не равняться нулю, и, следовательно, фундаментальное уравнение для этих систем должно применяться в полной форме (I.12.5).

Рассмотрим такую систему. Пусть эта система состоит из однородной смеси химически реагирующих между собой газов. Система заключена в жесткую оболочку ($v = \text{const}$). Очевидно, что ds , dq , dv равны нулю. Поэтому

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (\text{I.12.8})$$

Если эта система находится, кроме того, в адиабатных условиях (стенки нетеплопроводны), то dS равно нулю. Так как система полностью изолирована от окружающей среды, то по

закону сохранения энергии можно утверждать, что ее энергия постоянна: $U = \text{const}$, т. е. $dU = 0$. Не следует ли отсюда парадоксальный вывод о том, что левая часть уравнения (I.12.8) равна нулю, в то время как правая не равна нулю? Такое заключение, однако, совершенно ошибочно. Уравнение (I.9.13) гласит, что

$$dS = dS^\alpha + dS^\beta$$

Только член dS^β равен отношению $\delta Q/T$, и, следовательно, в адиабатных условиях ($\delta Q = 0$) только это слагаемое равно нулю. Первое слагаемое dS^α (оно было названо производством энтропии внутри системы) не равно нулю, а больше нуля (энтропия возрастает!), когда в системе протекают необратимые процессы. Таким образом, если в полностью изолированной системе реально протекает химическая реакция, то эта реакция является необратимым процессом. Она (по Л. Больцману) переводит систему в более вероятное состояние, при этом $dS = dS^\alpha > 0$, т. е. энтропия системы возрастает не вследствие обмена энергией с окружающей средой в форме теплоты, а вследствие необратимого процесса внутри системы (положительное производство энтропии). Очевидно, что при этом

$$-\sum \mu_i dn_i = TdS^\alpha > 0$$

Дадим теперь более конкретное толкование физического смысла величин μ_i , которые были названы химическими потенциалами и которые до сих пор рассматривались просто как коэффициенты пропорциональности между изменением энергии системы dU и изменением соответствующего числа молей i -го вещества в системе. Для этого вспомним основную формулу дифференциального исчисления. Если z есть функция многих независимых переменных x_1, x_2, \dots, x_n :

$$z = f(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (\text{I.12.8})$$

то полный дифференциал функции z равен:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x_1}\right)_{x_{j \neq 1}} dx_1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x_2}\right)_{x_{j \neq 2}} dx_2 + \dots + \left(\frac{\partial z}{\partial x_n}\right)_{x_{j \neq n}} dx_n \quad (\text{I.12.9})$$

Здесь каждый множитель вида $(\delta z / \delta x_i)_{x_{j \neq i}}$ есть частная производная z по независимому переменному x_i , вычисляемая в предположении, что все остальные независимые переменные x_j , в которых j не равно i , постоянны.

Энергия системы U есть функция многих независимых переменных (энтропии, объема, величин поверхности раздела фаз, электрических зарядов, чисел молей всех компонентов, входящих в систему):

$$U = f(S, v, s, q, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (\text{I.12.10})$$

Поэтому выражение для полного дифференциала энергии системы имеет вид:

$$\begin{aligned}
 dU = & \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{v, s, a, n_j} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_{S, s, a, n_j} dv + \left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_{S, v, a, n_j} ds + \\
 & + \left(\frac{\partial U}{\partial q}\right)_{S, v, s, n_j} dq + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{S, v, s, a, n_{j \neq 1}} dn_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial n_2}\right)_{S, v, s, a, n_{j \neq 2}} dn_2 + \\
 & + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{S, v, s, a, n_{j \neq k}} dnk \quad (I.12.11)
 \end{aligned}$$

Сравним это несколько громоздкое выражение с фундаментальным уравнением (I.12.7). Такое сравнение показывает, что каждый множитель в (I.12.7), на который умножается дифференциал каждого независимого переменного, есть частная производная энергии системы по этому независимому переменному, вычисленная в предположении, что все остальные независимые переменные постоянны. Таким образом, химический потенциал i -го компонента системы μ_i есть частная производная энергии системы по числу молей i -го компонента в предположении, что остальные независимые переменные (энтропия, объем, поверхность, заряд и числа молей всех других компонентов) постоянны:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, v, s, a, n_{j \neq i}} \quad (I.12.12)$$

Следовательно, химический потенциал i -го компонента показывает, как изменилась бы энергия системы, если бы единственным изменением в системе было бы изменение числа молей i -го компонента.

Сравнение (I.12.7) и (I.12.11) приводит также к следующим формулам:

$$\begin{aligned}
 p &= - \left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_{S, s, a, n_i} \quad (I.12.13) \\
 \sigma &= \left(\frac{\delta U}{\delta s}\right)_{S, v, a, n_i} \\
 E &= \left(\frac{\delta U}{\delta q}\right)_{S, v, s, n_i}
 \end{aligned}$$

Рассмотрим еще раз структуру правой части фундаментального уравнения (I.12.7). Каждый член многочлена, стоящего здесь, есть произведение некоторого параметра состояния (T, p, σ, E, μ_i) на дифференциал другого параметра состояния (S, v, s, q, n_i). Все параметры, входящие под знак дифференциала, характеризуются тем, что полное значение этого параметра для всей системы равно сумме его значений для частей системы. Так, полный объем системы есть сумма объемов ее частей; энтропия системы есть сумма энтропий ее частей и т. д. Про такие параметры говорят, что они аддитивны. Они получили название «факторы емкости». Вторая группа параметров характеризуется

тем, что в каждом равновесном состоянии система имеет одно значение этого параметра, одинаковое для всех частей системы. Например, температура в равновесной системе одна и та же во всех точках. То же самое можно сказать о давлении и о других параметрах этой группы. Эти параметры получили название «факторы интенсивности».

Итак, фундаментальное уравнение термодинамики утверждает, что дифференциал энергии системы равен сумме произведений всех факторов интенсивности, определяющих состояние системы, на дифференциалы соответствующих (сопряженных) факторов емкости.

§ 13. ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА И ЭНЕРГИЯ ГИББСА. КРИТЕРИИ РАВНОВЕСИЯ И НАПРАВЛЕНИЯ САМОПРОИЗВОЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Введенная в § 9 функция состояния энтропия, определяемая уравнением $dS = dQ/T$, является критерием равновесия системы или направления самопроизвольных процессов в этой системе в адиабатных условиях. В самом деле, было доказано, что в адиабатной системе для обратимых процессов, т. е. для состояния равновесия (так как любой обратимый процесс есть бесконечная последовательность бесконечно близких друг к другу состояний равновесия), $dS = 0$, а для необратимых процессов, которые протекают самопроизвольно с конечной скоростью, $dS > 0$. Таким образом, в адиабатных условиях при равновесии (обратимом процессе) энтропия постоянна; при любом самопроизвольном (необратимом) процессе энтропия возрастает.

Опираясь на это общее положение, можно сформулировать критерии, применимые не только к адиабатным условиям. При этом будут рассмотрены только закрытые системы, для которых единственным видом работы является работа расширения и в которых возможны химические реакции.

Фундаментальное уравнение термодинамики для таких систем имеет вид:

$$dU = TdS - pdv + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (I.13.1)$$

Если в рассматриваемой системе не происходит химических реакций, то

$$dU = TdS - pdv \quad (I.13.2)$$

Следовательно, если система находится в адиабатных ($dS = 0$) и изохорных ($dv = 0$) условиях, то $dU = 0$. Это критерий равновесия в такой системе. Если в этой системе происходят самопроизвольные (необратимые) процессы, то

$$dU < TdS - pdv \quad (I.13.3)$$

и, следовательно, в адиабатно-изохорных условиях $dU < 0$. Это критерий направления самопроизвольных процессов при изохорно-адиабатных условиях. Таким образом, в изохорно-адиабатной системе при равновесии энергия постоянна ($dU = 0$), при любом самопроизвольном процессе энергия уменьшается ($dU < 0$).

Если в такой системе возможны химические реакции, то из (I.13.1) следует, что при химическом равновесии сумма $\sum \mu_i dn_i$ равна нулю, а при самопроизвольно протекающей реакции эта сумма меньше нуля.

В § 7 была введена еще одна функция состояния — энтальпия, определяемая уравнением

$$H = U + pv \quad (\text{I.13.4})$$

Дифференцирование уравнения (I.13.4) приводит к такому уравнению

$$dH = dU + pdv + vdp \quad (\text{I.13.5})$$

Подставим в (I.13.5) значение dU из уравнения (I.13.1):

$$dH = TdS - pdv + pdv + vdp + \sum_i \mu_i dn_i = TdS + vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{I.13.6})$$

Повторяя теперь ход рассуждений, приведенный для энергии, заменяя везде изохорные условия ($dv = 0$) на изобарные условия ($dp = 0$), можно прийти к следующим выводам. В адиабатно-изобарных ($dS = 0$; $dp = 0$) условиях энтальпия служит критерием равновесия или направления самопроизвольных процессов. При равновесии энтальпия в этих условиях постоянна ($dH = 0$), при любом самопроизвольном процессе энтальпия уменьшается ($dH < 0$). Если в такой системе возможна химическая реакция, то при химическом равновесии $\sum \mu_i dn_i = 0$, при самопроизвольно протекающей реакции $\sum \mu_i dn_i < 0$.

Кроме адиабатных, особенно важен случай изотермических условий, так как именно этот случай особенно часто реализуется на практике. Для решения вопроса о критерии равновесия или направления самопроизвольных процессов в изотермических условиях вводятся еще две функции состояния. При этом если для энтропии было необходимо доказывать, что введенная функция есть функция состояния, то для этих новых функций доказательства не потребуется. Они по определению будут составлены из других функций состояния и макроскопических параметров, определяющих состояние.

Рассмотрим две следующие функции A и G :

$$A = U - TS \quad (\text{I.13.7})$$

$$G = U - TS + pv \quad (\text{I.13.8})$$

Назовем функцию A (I.13.7) энергией Гельмгольца, а функцию G (I.13.8) энергией Гиббса.

Продифференцируем сначала выражение для энергии Гельмгольца:

$$dA = dU - TdS - SdT \quad (\text{I.13.9})$$

Подставим сюда значение dU из (I.13.1):

$$\begin{aligned} dA &= TdS - pdv - TdS - SdT + \sum \mu_i dn_i = \\ &= -SdT - pdv + \sum \mu_i dn_i \end{aligned} \quad (\text{I.13.10})$$

Если в системе не происходит химических реакций (все $dn_i = 0$) и система находится в изотермических ($dT = 0$) и изохорных ($dv = 0$) условиях, то дифференциал энергии Гельмгольца:

$$dA = 0, \quad (\text{I.13.11})$$

а сама функция $A = \text{const}$. Это и служит критерием равновесия системы, находящейся в изотермически-изохорных условиях. Если в этой системе в принципе возможны химические превращения, то условием химического равновесия будет $\sum \mu_i dn_i = 0$.

Итак, в обратимых процессах $dA = 0$. Что же будет с дифференциалом энергии Гельмгольца в необратимых процессах? По формуле (I.9.14) в самопроизвольных необратимых процессах

$$dU < TdS - pdv$$

В формулу (I.13.9) вводилось значение dU , равное $TdS - pdv$, т. е. значение большее, чем в необратимых процессах. Если при подстановке большей величины было получено $dA = 0$, то при подстановке меньшей величины (т. е. для необратимых процессов) получается неравенство

$$dA < 0 \quad (\text{I.13.12})$$

В изотермически-изохорных условиях критерием равновесия системы является условие $dA = 0$, т. е. $A = \text{const}$, а критерием направления самопроизвольного процесса — условие $dA < 0$, т. е. уменьшение функции A .

Повторим все приведенные рассуждения для энергии Гиббса (I.13.8). Сначала продифференцируем уравнение (I.13.8):

$$dG = dU - TdS - SdT + pdv + vdp \quad (\text{I.13.13})$$

Подставим в (I.13.13) значение dU из (I.13.1):

$$\begin{aligned} dG &= TdS - pdv + \sum \mu_i dn_i - TdS - SdT + pdv + \\ &+ vdp = -SdT + vdp + \sum \mu_i dn_i \end{aligned} \quad (\text{I.13.14})$$

Если в системе не происходит химических реакций (все $dn_i = 0$) и система находится в изотермических ($dT = 0$) и изобарных ($dp = 0$) условиях, то дифференциал энергии Гиббса равен:

$$dG = 0, \quad (\text{I.13.15})$$

а сама функция G постоянна ($G = \text{const}$). Это и служит критерием равновесия системы, находящейся в изотермически-изобарных условиях. Критерием химического равновесия в этих условиях будет

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \quad (\text{I.13.16})$$

Если же в системе происходят необратимые процессы, то снова, используя неравенство (I.9.14): $dU < TdS - pdv$, получим критерий направления самопроизвольных процессов в таких системах:

$$dG < 0, \quad (\text{I.13.17})$$

т. е. энергия Гиббса при любом необратимом процессе в такой системе уменьшается.

Энергии Гиббса можно придать несколько иной вид, чем по уравнению (I.13.8), в результате чего аналогия между энергией Гиббса и Гельмгольца становится особенно отчетливой. Подставим в (I.13.8) вместо U его значение из (I.13.4):

$$G = U - TS + pv = H - TS \quad (\text{I.13.18})$$

Найдем теперь связь между дифференциалами функций A и G и бесконечно малой работой, совершаемой системой против внешних обобщенных сил в обратимом процессе. Для этого снова будем рассматривать систему, в которой возможны любые другие виды работы, кроме работы расширения. Работу dW представим в виде суммы работы расширения pdv и любой другой работы dW' :

$$dW = pdv + dW' \quad (\text{I.13.19})$$

В этом случае вместо уравнения (I.13.1) надо написать:

$$dU = TdS - pdv - dW' + \sum \mu_i dn_i \quad (\text{I.13.20})$$

Подставляя это значение в уравнения (I.13.9) и (I.13.13), получим:

$$\left. \begin{aligned} dA &= -SdT - pdv - dW' + \sum \mu_i dn_i \\ dG &= -SdT + vdp - dW' + \sum \mu_i dn_i \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.13.21})$$

$$\text{При } dT = 0, dv = 0, \sum \mu_i dn_i = 0 \quad (\text{I.13.22})$$

$$dA = -dW'$$

$$\text{При } dT = 0, dp = 0, \sum \mu_i dn_i = 0 \quad (\text{I.13.23})$$

$$dG = -dW'$$

Таким образом, любая бесконечно малая обратимая работа, кроме работы расширения в изотермически-изохорных условиях, есть изменение (уменьшение!) энергии Гельмгольца, а в изотермически-изобарных условиях есть изменение (уменьшение!) энергии Гиббса.

Этот вывод, конечно, не означает, что работа расширения чем-то принципиально отличается от остальных видов работы. Это является просто следствием того, как мы определили вновь введенные функции A и G . Поэтому совершенно необоснованно, как это, к сожалению, иногда делают, называть член dW' полезной работой. Поясним уравнение (I.13.22) [или (I.13.23)] конкретным примером: если имеется гальванический элемент, обратимо работающий в изотермически-изохорных (или изотермически-изобарных) условиях, то работа электрического тока этого элемента есть уменьшение энергии Гельмгольца (или соответственно энергии Гиббса).

Так как функции A и G (так же, как и функция H) содержат в своем определении функцию U — энергию системы, то для всех этих функций неправилен вопрос об абсолютном их значении в том или ином состоянии. Речь идет только об их изменении при переходе из одного состояния в другое, т. е. о величинах $\Delta H = H_2 - H_1$, $\Delta A = A_2 - A_1$ и $\Delta G = G_2 - G_1$.

Ранее было показано, что

$$\Delta U = Q_p \text{ и } \Delta H = Q_p, \quad (\text{I.13.24})$$

т. е. что изменения энергии и энтальпии равны тепловому эффекту обратимого процесса, переводящего систему из состояния 1 в состояние 2 соответственно в изотермически-изохорных и изотермически-изобарных условиях.

Аналогично этому

$$\Delta A = -W'_{T,p} \text{ и } \Delta G = -W'_{T,p}, \quad (\text{I.13.25})$$

т. е. изменения (уменьшения!) энергий Гельмгольца и Гиббса равны всем видам работы, кроме работы расширения, совершаемым системой при обратимом процессе, переводящем систему из состояния 1 в состояние 2 соответственно в изотермически-изохорных и изотермически-изобарных условиях.

Так как

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \text{ и } \Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (\text{I.13.26})$$

или

$$\Delta U = \Delta A + T\Delta S \text{ и } \Delta H = \Delta G + T\Delta S,$$

то отсюда следует, что при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 в изотермических условиях убыль энергии ΔU или энтальпии ΔH не может быть полностью реализована в виде работы (члены ΔA и ΔG). Часть изменения энергии или энтальпии неизбежно рассеивается в форме теплоты (члены $T\Delta S$). Это свойство рассматриваемых функций определило часто встречающиеся в литературе их названия: функция A называется свободной энергией, а функция G — свободной энтальпией. Это название подчеркивает, что в изотермических обратимых процессах невозможно «свободно» полностью реализовать изменение энергии или энтальпии в форме работы. Только часть этого изменения может быть получена в форме работы. Другая часть, рас-

сеиваемая в форме теплоты, равная $T\Delta S$, получила название «связанная энергия».

Введенные функции энергии Гельмгольца и Гиббса позволяют сформулировать еще одно важное термодинамическое соотношение. Из выражений (I.13.10) и (I.13.14) следует, что

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_{v, n_i} \quad \text{или} \quad \Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{p, n_i} \quad (\text{I.13.27})$$

Подстановка этих значений в формулы (I.13.7) и (I.13.18) дает:

$$\Delta U = \Delta A - T \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_{v, n_i}, \quad \text{или} \quad \Delta H = \Delta G - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) \quad (\text{I.13.28})$$

Полученные уравнения носят название уравнений Гиббса — Гельмгольца.

В выражениях вида

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

(где ψ — любое экстенсивное свойство системы) величина $\bar{\psi}_i$ называется парциальным молярным значением свойства ψ для компонента i . Например, μ_i есть парциальный молярный изобарно-изотермический потенциал (или парциальное молярное значение энергии Гиббса). Свойства парциальных молярных величин будут подробно рассмотрены в главе V.

Так как изменения функций A и G служат критерием равновесия или направления самопроизвольных процессов, переводящих систему соответственно в изохорно-изотермических и изобарно-изотермических условиях от больших значений A или G к меньшим значениям, то эти функции часто фигурируют в литературе под названием «изохорно-изотермический потенциал» (для функции A) и «изобарно-изотермический потенциал» (для функции G). С этой точки зрения функции U и H было бы уместно называть изохорно-адиабатным и изобарно-адиабатным потенциалами. Надо отметить, однако, что эти названия не вполне удачны. Все четыре величины U , H , A и G имеют размерность энергии, а потенциалы в физике имеют размерность энергии, отнесенной к единице массы или к единице заряда. Однако общее название «термодинамические потенциалы» широко принято для этих функций.

В заключение краткая сводка. Все четыре функции (энергия, энтальпия, энергия Гельмгольца и энергия Гиббса) в соответствующих условиях служат критерием равновесия или направления самопроизвольного процесса. Все они при равновесии системы остаются постоянными (их дифференциалы при этом равны нулю); при самопроизвольных необратимых процессах все они уменьшаются (их дифференциалы меньше нуля). При этом последнее свойство реализуется для энергии в адиабатно-изохорных, для энтальпии в адиабатно-изобарных, для энергии

Гельмгольца в изотермически-изохорных и для энергии Гиббса в изотермически-изобарных условиях. Критерий химического равновесия во всех этих случаях таков:

$$\sum \mu_i dn_i = 0, \quad (I.13.29)$$

а критерий необратимого самопроизвольного химического превращения имеет вид:

$$\sum \mu_i dn_i < 0 \quad (I.13.30)$$

§ 14. СВЯЗЬ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ С ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ. ФОРМУЛЫ ДЛЯ РАСЧЕТА ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

В § 12 химический потенциал i -го компонента системы был определен как частная производная энергии системы по числу молей этого компонента при условии, что все остальные факторы емкости постоянны [формула (I.12.12)]¹:

$$\mu_i = (\partial U / \partial n_i)_{S, v, n_{j \neq i}} \quad (I.14.1)$$

Легко показать, что аналогичные выражения могут быть получены для трех других термодинамических потенциалов (H , A и G). В самом деле, сравнивая общее уравнение (I.12.9) последовательно с уравнениями (I.13.6), (I.13.10) и (I.13.14), можно получить:

$$\mu_i = (\partial H / \partial n_i)_{S, p, n_{j \neq i}} \quad (I.14.2)$$

$$\mu_i = (\partial A / \partial n_i)_{T, v, n_{j \neq i}} \quad (I.14.3)$$

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad (I.14.4)$$

Множество задач в физической химии требует для своего решения знания величин химических потенциалов компонентов системы. Поэтому в этом параграфе будут рассмотрены формулы, позволяющие выразить химические потенциалы через легко измеряемые параметры равновесий (давления, концентрации, температуры).

Однокомпонентный идеальный газ. По уравнению (I.14.4) химический потенциал μ равен $(\partial G / \partial n_i)$. Так как энергия Гиббса есть величина экстенсивная, то для чистого вещества она пропорциональна количеству этого вещества n . Следовательно, в однокомпонентной системе химический потенциал равен молярному значению функции Гиббса, т. е. $\mu = G/n$, или $n d\mu = dG$. Но вследствие (I.13.14) dG (при $T = \text{const}$) равно $v dp$. Поэтому

$$d\mu = \frac{v}{n} dp,$$

¹ Из всех видов работы здесь рассматривается для простоты записи только работа расширения.

а так как $v = nRT/p$, то

$$d\mu = RTd \ln p$$

Интегрируя это, получим:

$$\mu = RT \ln p + C,$$

где C — константа интегрирования. Так как при интегрировании считалось, что $T = \text{const}$, то C есть функция от T . Обозначим ее символом $\mu^0(T)$. Таким образом,

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln p \quad (\text{I.14.5})$$

$\mu^0(T)$ называется стандартной частью химического потенциала. Эта величина зависит только от температуры. Очевидно, что если $p = 1$ (в любой системе единиц), то

$$\mu_{p=1} = \mu^0(T)$$

Стандартная часть химического потенциала однокомпонентного идеального газа равна химическому потенциалу этого газа при данной температуре T и давлении, равном единице.

Компонент смеси идеальных газов. В идеальном газе отсутствуют взаимодействия. Поэтому каждый компонент смеси ведет себя так же, как если бы он был в индивидуальном состоянии при той же температуре и при давлении, равном его парциальному давлению в смеси $p = p_i$. Таким образом, химический потенциал μ_i i -го компонента в смеси идеальных газов равен:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i \quad (\text{I.14.6})$$

Замечания о стандартной части химического потенциала, приведенные выше, справедливы и в данном случае.

Однокомпонентный реальный газ и компонент смеси реальных газов. Для вывода формулы химического потенциала в реальном газе имеется два способа. Во-первых, можно вести рассуждение так же, как и для идеального газа, но при интегрировании пользоваться не уравнением Менделеева — Клапейрона, а каким-либо эмпирическим уравнением состояния. Этот способ применялся до 20-х годов нашего века. Помимо трудностей, связанных с интегрированием, этот способ неудобен еще и потому, что не существует универсального уравнения состояния реального газа. Поэтому для каждого реального газа получается свое выражение для химического потенциала.

Второй способ был предложен в 1922 г. американским физико-химиком Дж. Льюисом. Он предложил сохранить неизменной форму уравнения (I.14.5) для индивидуального газа [и уравнения (I.14.6) для компонента смеси реальных газов], но ввести под знак логарифма поправочный множитель, зависящий от температуры и давления, который учитывал бы отклонение

при данных условиях реального газа от идеального. Этот множитель называется коэффициентом фугитивности (или коэффициентом летучести) и обозначается символом γ (или γ_i). Проведение давления на коэффициент фугитивности называется фугитивностью и обозначается символом f (или f_i).

Таким образом, химический потенциал реального однокомпонентного газа равен:

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln(\gamma p) = \mu^0(T) + RT \ln f, \quad (I.14.7),$$

а химический потенциал i -го компонента смеси реальных газов равен

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln(\gamma_i p_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln f_i \quad (I.14.8)$$

Из уравнений (I.14.7) и (I.14.8) следует, что фугитивность — это такая функция состояния реального газа, которая, будучи подставлена в выражение химического потенциала идеального газа (и в любое следствие из этого выражения), делает это выражение справедливым для реального газа.

Коэффициент фугитивности γ находят из опыта. Для этого записывают, что для неидеального газа объем v отличается на некоторую функцию α от значения, вычисляемого по уравнению Менделеева — Клапейрона:

$$v = \frac{RT}{p} + \alpha$$

Очевидно, что для идеального газа $\alpha = 0$.

Если газ, находившийся первоначально при очень малом давлении p_1 в очень большом объеме v_1 (являвшийся, следовательно, практически идеальным) обратимо и изотермически сжат до большого давления p_2 и малого объема v_2 (в этом состоянии газ неидеален), то

$$\mu_2 - \mu_1 = \int_1^2 d\mu = \int_1^2 v dp = \int_1^2 \left(\frac{RT}{p} + \alpha \right) dp = RT \ln \frac{p_2}{p_1} + \int_1^2 \alpha dp,$$

с другой стороны,

$$\mu_2 = \mu^0(T) + RT \ln(\gamma p_2); \quad \mu_1 = \mu^0(T) + RT \ln p_1$$

Следовательно,

$$\mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{p_2}{p_1} + RT \ln \gamma$$

Таким образом,

$$\ln \gamma = \frac{1}{RT} \int_1^2 \alpha dp$$

В любом состоянии, измеряя на опыте p , v и T , находят α и

строят зависимость α от p (или v). Графически интегрируя эту зависимость от значения p , при которых $\alpha = 0$, вплоть до данного p , т. е. измеряя площадь под кривой $\alpha = \varphi(p)$, находят $\int_1^2 \alpha dp$ и тем самым определяют $\ln \gamma$.

Однокомпонентное конденсированное вещество (жидкое или твердое). При равновесии химический потенциал любого компонента во всех сосуществующих фазах должен быть одним и тем же¹:

$$\mu^\alpha = \mu^\beta, \quad (I.14.9)$$

где α и β — символы сосуществующих фаз. Конденсированное однокомпонентное вещество (жидкое или твердое) находится в равновесии со своим насыщенным паром (для труднолетучих веществ давление этого насыщенного пара может быть ничтожно малым, но в принципе оно никогда не равно нулю). Следовательно, уравнение (I.14.9) в этом случае может быть записано в виде:

$$\mu^{\text{конд.}} = \mu^{\text{нас. пар}} \quad (I.14.10)$$

Для насыщенного пара химический потенциал выражается уравнением (I.14.5) [или (I.14.7), если насыщенный пар не подчиняется уравнению Менделеева — Клапейрона]. Подставляя (I.14.5) [или (I.14.7)] в (I.14.10), получим:

$$\mu^{\text{конд.}} = \mu^0(T) + RT \ln p_s, \quad (I.14.11)$$

или

$$\mu^{\text{конд.}} = \mu^0(T) + RT \ln f_s, \quad (I.14.12)$$

где p_s и f_s — давление и летучесть насыщенного пара.

Компонент жидкого (или твердого) идеального раствора. Прежде всего дадим предварительное определение понятия «идеальный раствор» (подробно этот вопрос будет разобран в § 2 главы V).

Идеальным раствором называется раствор, в котором при любых концентрациях парциальные давления компонентов насыщенного пара p_i равны произведению молярной доли x_i i -го компонента на давление его насыщенного пара p_{s_i} над чистым i -м компонентом:

$$p_i = x_i p_{s_i} \quad (I.14.13)$$

Здесь x_i — молярная доля, т. е. отношение числа молей i -го компонента в растворе к общему числу молей:

$$x_i = n_i / \sum_{j=1}^k n_j$$

Выражение (I.14.13) называется законом Рауля (см. § 2 главы

¹ Это вытекает из того, что химический потенциал — это фактор интенсивности. Строгое доказательство уравнения (I.14.9) будет дано ниже.

V). Применим снова выражение (I.14.9), означающее, что химический потенциал i -го компонента идеального раствора в жидкой (или твердой) фазе равен его химическому потенциалу в равновесном паре над раствором:

$$\mu_i^{\text{раствор}} = \mu_i^{\text{пар}} \quad (\text{I.14.14})$$

$\mu_i^{\text{пар}}$ можно выразить при помощи уравнения (I.14.5), которое с учетом уравнения (I.14.13) имеет вид:

$$\mu_i^{\text{пар}} = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i = \mu_i^0(T) + RT \ln (x_i p_{s_i})$$

Подставив это в (I.14.14), получим:

$$\mu_i^{\text{раствор}} = \mu_i^0(T) + RT \ln p_{s_i} + RT \ln x_i \quad (\text{I.14.15})$$

Второй член в этом уравнении, очевидно, зависит для данного вещества только от температуры (так как давление насыщенного пара данного вещества однозначно определяется температурой); поэтому обозначим сумму двух первых членов одним символом

$$\mu_i^0(T) = \mu_i^0(T) + RT \ln p_{s_i} \quad (\text{I.14.16})$$

Окончательно для химического потенциала i -го компонента идеального раствора получается выражение

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln x_i \quad (\text{I.14.17})$$

Если газовая фаза неидеальна, то в уравнении (I.14.16) надо вместо давления насыщенного пара чистого компонента p_{s_i} подставлять его фугитивность f_{s_i} .

Член μ_i^0 в уравнении (I.14.17) называется стандартной частью химического потенциала. Очевидно, что при $x_i = 1$, т. е. для чистого i -го компонента,

$$\mu_i = \mu_i^0(T) \quad (\text{I.14.18})$$

Стандартная часть химического потенциала i -го компонента равна химическому потенциалу чистого жидкого (или твердого) i -го компонента.

Компонент жидкого (или твердого) реального раствора. Для нахождения химического потенциала компонента раствора, не подчиняющегося закону Рауля [или уравнению (I.14.17)], можно применить тот же метод Дж. Льюиса, который был рассмотрен для реальных газов.

Введем в уравнение (I.14.17) под знак логарифма некоторый множитель γ_i , который учитывал бы все отклонения свойств раствора от свойств идеального раствора. Этот коэффициент называется коэффициентом активности, а произведение молярной доли x_i на γ_i называется активностью i -го компонента в растворе. Таким образом, активность i -го компонента — это такая функция, которая, будучи подставлена в выражение химического потенциала, компонента идеального раствора вместо его

молярной доли, делает это выражение (и все следствия из него) справедливым для неидеальных растворов.

Активность обозначается символом a_i . Итак, для компонента реального раствора

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus}(T) + RT \ln(\gamma_i x_i) = \mu_i^{\ominus}(T) + RT \ln a_i \quad (\text{I.14.19})$$

Член μ_i^{\ominus} называется стандартной частью химического потенциала. Так как при $x_i = 1$ и $\gamma_i = 1$, то уравнение (I.14.18) будет справедливо и для неидеальных растворов.

Методы определения a_i будут подробно рассмотрены в § 14 главы V.

Таким образом, уравнения (I.14.5)—(I.14.19) позволяют находить химический потенциал i -го компонента в любой термодинамической системе.

В заключение этого параграфа рассмотрим одно из важнейших свойств химических потенциалов, определяющих условия равновесия любой термодинамической системы. Рассмотрим многокомпонентную, многофазную систему в изобарно-изотермическом состоянии. Критерием равновесия такой системы, как было показано выше [см. уравнение (I.13.6)], является условие:

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (\text{I.14.20})$$

Пусть в этой системе происходит процесс перехода dn_k молей k -го компонента из фазы α в фазу β . Все остальные $dn_{j \neq k} = 0$. Для фазы α dn_k^{α} имеет отрицательное значение (компонент k уходит из этой фазы); для фазы β , очевидно, dn_k^{β} положительно:

$$dn_k^{\alpha} = -dn_k^{\beta} \quad (\text{I.14.21})$$

Из (I.14.20) следует, что при равновесии

$$\mu_k^{\alpha} dn_k^{\alpha} + \mu_k^{\beta} dn_k^{\beta} = 0 \quad (\text{I.14.22})$$

На основании (I.14.21) и (I.14.22) вытекает, что условием равновесия будет

$$\mu_k^{\alpha} = \mu_k^{\beta} \quad (\text{I.14.23})$$

При равновесии химический потенциал любого компонента будет одним и тем же во всех точках системы. Если же система неравновесна и в ней, например, $\mu_k^{\alpha} > \mu_k^{\beta}$, то начнется самопроизвольный процесс, приближающий систему к равновесию и заключающийся в переходе компонента k из фазы α в фазу β . При этом μ_k^{α} будет уменьшаться, а μ_k^{β} — увеличиваться. Этот процесс продолжается до тех пор, пока система не придет в равновесие, при котором $\mu_k^{\alpha} = \mu_k^{\beta}$.

§ 15. КОЭФФИЦИЕНТ ПОЛЕЗНОГО ДЕЙСТВИЯ ЦИКЛИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА. ТЕОРЕМА КАРНО

Одна из важнейших проблем термодинамики — это проблема совершения системой работы за счет энергии, получаемой в форме теплоты из окружающей среды. В технике к этой проблеме сводится задача всех тепловых машин (паровых поршневых машин, паровых турбин, двигателей внутреннего сгорания и т. д.), назначение которых — совершать максимальное количество работы, затрачивая энергию в форме теплоты (сжигая топливо). В биологии к этой же проблеме сводится вопрос о работе, совершаемой живым организмом при сокращении мышц. Источником энергии в этом случае является энергия, освобождающаяся при окислении («сжигании») жиров в организме. С первого взгляда может показаться, что термодинамические основы всех этих процессов аналогичны. Однако, как будет показано ниже, процессы в живом организме и в тепловых машинах с термодинамической точки зрения принципиально различны.

Первый закон термодинамики устанавливает, что в общем случае любая система может совершить работу за счет трех источников энергии: внутренней энергии системы, энергии внешней среды, получаемой в форме теплоты, и энергии внешней среды, получаемой в форме работы. Единственным ограничением процесса производства работы при этом является требование, чтобы количество произведенной системой работы точно равнялось сумме убыли внутренней энергии системы и количества энергии внешней среды, переданной системе в форме теплоты и работы.

Однако второй закон термодинамики устанавливает для этого процесса принципиальные ограничения. Уточним условия процесса. Пусть источником энергии для совершаемой работы является энергия, поступающая в систему из внешней среды в форме теплоты. Внутренняя энергия системы остается постоянной; энергия в форме работы из внешней среды в систему не поступает. Например, система представляет собой идеальный газ, находящийся в цилиндре, снабженном поршнем. Температура газа постоянна, следовательно, внутренняя энергия этого идеального газа не изменяется. Если из внешней среды в результате обратимых изменений в систему поступает энергия в форме теплоты, то газ расширяется, совершая работу против внешних сил, удерживающих поршень. При этом поступившая теплота Q будет строго равна работе против внешних сил W , а изменение внутренней энергии ΔU будет равно нулю. О каких же ограничениях при этом может идти речь? Очевидно, что таким путем нельзя получить любое количество работы, так как размеры всякого реального цилиндра ограничены. Чтобы совершить большую работу, чем позволяют размеры цилиндра, надо вернуть систему в исходное состояние и снова про-

дить тот же процесс. Именно при возвращении системы в исходное состояние возникают принципиальные ограничения.

Процесс, в котором система, претерпевая ряд изменений, возвращается в исходное состояние, называется циклическим процессом или циклом. Для таких процессов суммарное изменение любой функции состояния (в частности, внутренней энергии) равно нулю (см. § 4 этой главы).

Итак, пусть в системе происходит циклический процесс, в ходе которого система получает из внешней среды энергию в форме теплоты в количестве Q . Какова наибольшая работа против внешних сил W , которую может произвести система? Отношение наибольшей возможной работы W , совершаемой в циклическом процессе, к полученной системой в этом цикле теплоте Q называется термодинамическим коэффициентом полезного действия (КПД) цикла и обозначается символом η :

$$\eta = W/Q \quad (\text{I.15.1})$$

Вопрос о том, чему равно η , впервые был сформулирован и решен французским ученым С. Карно еще в 1824 г. Во второй половине XIX в. Р. Клаузиус и В. Кельвин, опираясь на теорему, доказанную С. Карно, сформулировали второй закон термодинамики. Так как в данном курсе изложение химической термодинамики не соответствует ходу ее исторического развития и второй закон термодинамики обосновывался без использования теоремы Карно, то доказательство этой теоремы будет проведено на основании второго закона.

Пусть в любой системе (не обязательно в идеальном газе) совершается обратимый циклический процесс, в ходе которого система обменивается энергией в форме теплоты с окружающей средой и производит против внешних сил работу (не обязательно работу расширения). Чему равен термодинамический коэффициент полезного действия в таком цикле? Изобразим рассматриваемый циклический процесс графически (рис. 3). Для описания системы выберем в качестве параметров состояния энтропию S и температуру T .

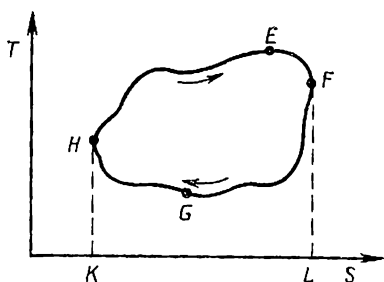


Рис. 3. Произвольный обратимый цикл в координатах S, T .

Графически в координатах S, T любая точка изображает состояние системы, любая линия — обратимый процесс в системе, любая замкнутая линия — циклический процесс.

Точка H изображает начальное и конечное состояние системы. Замкнутая кривая линия описывает циклический процесс в этой системе. Стрелки указывают, в какой последовательности система переходит из одно-

го состояния в другое. Изменение внутренней энергии ΔU равно нулю (см. уравнение I.4.4):

$$\Delta U = \oint dU = 0, \quad (\text{I.15.2})$$

и, следовательно, в этом цикле сумма всех теплот Q равна сумме всех работ W . Так как этот процесс обратимый, то $\delta Q = TdS$ и, следовательно, теплота, полученная системой, например, при переходе из точки H через точку E до точки F , равна:

$$Q_1 = \int_{S(H)}^{S(F)} TdS \quad (\text{по линии } HEF), \quad (\text{I.15.3a})$$

а из точки F через точку G до точки H равна:

$$Q_2 = \int_{S(F)}^{S(H)} TdS \quad (\text{по линии } FGH) \quad (\text{I.15.3б})$$

[так как Q не является функцией состояния, то интегралы (I.15.3a) и (I.15.3б) зависят от пути интегрирования]. Таким образом, Q_1 равно площади фигуры $HEFLKH$, а Q_2 — площади $FGHKL$. При этом Q_1 имеет положительное значение (теплота, полученная системой), а Q_2 — отрицательное (теплота, отданная системой). Чтобы найти суммарное значение теплоты, обмененной системой с окружающей средой во всем цикле, надо взять алгебраическую сумму Q_1 и Q_2 , т. е. $Q = Q_1 - Q_2$, а так как $Q = W$, то и $W = Q_1 - Q_2$.

Таким образом, работа, совершаемая системой в циклическом процессе, равна площади, ограниченной замкнутой кривой, изображающей цикл:

$$W = \text{пл. } (HEFGH),$$

а теплота Q_1 , полученная системой в этом цикле, равна:

$$Q_1 = \text{пл. } (HEFLKH)$$

Следовательно, КПД этого цикла η равен:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{\text{пл. } (HEFGH)}{\text{пл. } (HEFLKH)} \quad (\text{I.15.4})$$

В полученном выражении числитель всегда меньше знаменателя, и поэтому КПД цикла всегда меньше единицы:

$$\eta < 1 \quad (\text{I.15.5})$$

Чтобы вместо неравенства получить равенство, нужно рассмотреть не произвольный цикл, а некоторый вполне определенный цикл, предложенный С. Карно и носящий его имя. Цикл Карно состоит из четырех обратимых процессов (рис. 4). Исходное состояние системы изображено на этом рисунке точкой H . Первый про-

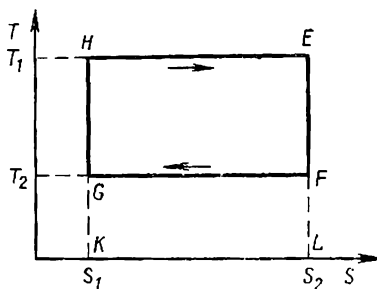


Рис. 4. Цикл Карно в координатах S, T .

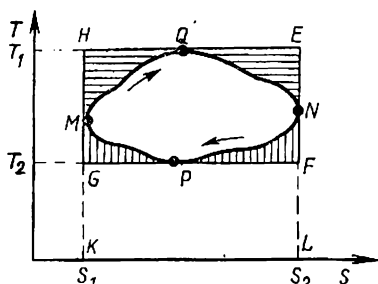


Рис. 5. Сравнение КПД произвольного цикла и цикла Карно.

цесс — изотермический (при постоянной температуре T_1) процесс совершения работы по линии HE за счет получения теплоты из окружающей среды. Энтропия системы при этом возрастает. Второй процесс — это адиабатный переход системы от температуры T_1 до более низкой температуры T_2 . Энтропия при этом остается постоянной и равной S_2 . На рисунке этот процесс изображен отрезком EF . Третий процесс — это изотермический

(при T_2) переход из точки F в точку G . В этом процессе система отдает энергию в виде теплоты в окружающую среду. Последний процесс (отрезок GH) — это адиабатный переход от температуры T_2 до исходной температуры T_1 при постоянной энтропии, равной S_1 .

Таким образом, цикл Карно состоит из двух изотерм и двух адиабат. Применим к этому циклу формулу (I.15.4). Работа W , совершенная системой против внешних сил, равна площади прямоугольника $HEFG$:

$$W = \text{пл. (HEFG)} = (T_1 - T_2) (S_2 - S_1)$$

Теплота, полученная при этом системой Q_1 , равна площади прямоугольника $HEFLKGN$:

$$Q_1 = \text{пл. (HEFLKGN)} = T_1 (S_2 - S_1)$$

Следовательно, КПД цикла Карно η равен:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (\text{I.15.6})$$

Таким образом, КПД цикла Карно всегда меньше единицы. Он стремится к единице только в двух случаях: если T_1 (температура, при которой система получает теплоту) стремится к бесконечности или T_2 (температура, при которой система отдает теплоту) стремится к нулю.

Докажем теперь, что КПД любого обратимого цикла, в котором наивысшая и наинизшая температуры равны соответственно T_1 и T_2 , меньше, чем КПД цикла Карно. Пусть произвольная замкнутая кривая $MQNP$ изображает рассматриваемый цикл (см. рис. 5). Наивысшая температура в нем (точка Q) равна T_1 ; наинизшая (точка P) равна T_2 . Опишем вокруг этого цикла цикл Карно $HEFG$. КПД цикла Карно, как только что было доказано, равен:

$$\eta = \frac{\text{пл. (HEFG)}}{\text{пл. (HEFLKGN)}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Чтобы найти КПД изображенного произвольного цикла, нужно вычесть из числителя и прибавить к знаменателю площади, заштрихованные вертикальными линиями. Очевидно, что от этого дробь только уменьшится. Площади, заштрихованные горизонтальными линиями, надо вычесть и из числителя, и из знаменателя. Но и эта операция может только уменьшить правильную дробь¹. Следовательно, КПД любого обратимого цикла меньше КПД цикла Карно между теми же значениями T_1 и T_2 .

Если произвольный цикл состоит не из полностью обратимых процессов, то полученный вывод и подавно справедлив, так как работа в обратимом процессе максимальна.

Доказанная теорема Карно может быть записана в общем виде:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.15.7)$$

Знак равенства относится к обратимому циклу Карно, знак неравенства (меньше) — к любому другому циклу.

Теорема Карно является основой теории тепловых (и холодильных!) машин. Она указывает, что для повышения КПД даже идеальной тепловой машины надо повысить высшую температуру T_1 и понизить наименьшую температуру T_2 . Именно по этому пути идет современная теплотехника. В тепловых машинах применяют водяной пар, перегретый до высоких температур (~ 1000 К), или сжигают топливо непосредственно под поршнем в двигателях внутреннего сгорания. Технически другой путь повышения КПД (понижение T_2) менее перспективен.

Рассмотрим теперь, как же функционирует «биологическая машина» — живой организм. С точки зрения последовательного научного материализма к явлениям жизни полностью применимы все основные законы физики и химии. В частности, превращения энергии в организме должны строго подчиняться законам термодинамики. Однако очевидно, что процесс получения работы при сокращении мышц находится в кажущемся противоречии с выводами из теоремы Карно. Ведь в живом организме нет сколько-нибудь значительных перепадов температур: $T_2 \approx T_1$, и, следовательно, по теореме Карно КПД такой машины должен был бы равняться нулю. В чем же дело? Ответ на этот вопрос заключается в том, что живой организм нельзя отождествлять с тепловыми машинами. В ходе эволюции живых организмов в них выработались приспособительные механизмы, по которым одна форма энергии Гиббса (или энергии Гельмгольца),

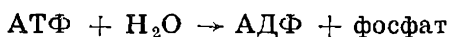
¹ В самом деле, если из числителя и знаменателя правильной дроби a/b вычесть одинаковые числа c , где $c < a < b$, то дробь уменьшится:

$$\frac{a-c}{b-c} = \frac{a}{b} \cdot \frac{1-c/a}{1-c/b} < \frac{a}{b},$$

так как $c/a > c/b$.

например химическая энергия, может переходить в другую форму этой энергии (например, механическую работу), минуя ее переход в теплоту. Универсальный механизм таких процессов получения механической работы в живом организме состоит в том, что в сократительных белках (например, в мышцах) имеются особые вещества, называемые макроэргическими, связи в которых характеризуются очень высокими значениями гельмгольцевой энергии. При разрыве таких связей освобождается большое количество энергии Гельмгольца, которая без промежуточного перехода в теплоту может превратиться в другую форму энергии Гельмгольца — механическую работу.

Примером макроэргического соединения является аденозинтрифосфорная кислота (сокращенно АТФ). При гидролизе АТФ отщепляется молекула фосфата и образуется аденозиндифосфат (АДФ):



При этой реакции изменение гельмгольцевой энергии в живой клетке доходит до $\Delta A = 50$ кДж/моль, причем эта энергия может непосредственно (минуя переход в теплоту) переходить в механическую работу против внешних сил.

▼ § 16. ОБОБЩЕНИЕ ПОНЯТИЯ «ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ». УНИВЕРСАЛЬНЫЙ АЛГОРИТМ ВЫВОДА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФОРМУЛ

В § 13 этой главы функции U , H , A и G были названы термодинамическими потенциалами. Напомним, что функции H , A , и G были определены через функцию U и параметры состояния S , T , v и p , но так как работа расширения $p dv$ не является единственной формой работы, то число используемых параметров состояния может быть увеличено. Следовательно, могут быть образованы новые термодинамические потенциалы, обладающие в иных условиях свойствами, аналогичными со свойствами H , A и G . Поэтому обобщение понятия «термодинамический потенциал» позволяет сформулировать универсальный алгоритм вывода термодинамических формул.

Теория этого алгоритма очень проста. Фундаментальное уравнение Гиббса имеет вид:

$$dU = TdS + \sum Y_j dy_j + \sum \mu_i dn_i \quad (1.16.1)$$

где U — энергия, S — энтропия, T — температура, все Y_j — обобщенные силы, y_j — обобщенные координаты, все μ_i — химические потенциалы компонентов системы, n_i — числа молей этих компонентов. Этому уравнению можно придать форму:

$$dU = \sum_k Z_k dz_k, \quad (1.16.2)$$

где все Z_k — факторы интенсивности, z_k — факторы экстенсивности (факторы емкости), сопряженные с ними. Введем но-

ый обобщенный термодинамический потенциал Ψ , определяемый тождеством

$$\Psi = U - \sum_k Z_k z_k \quad (I.16.3)$$

Дифференцирование (I.16.3) с учетом (I.16.2) позволяет написать:

$$d\Psi = dU - \sum_k Z_k dz_k - \sum_k z_k dZ_k \quad (I.16.4)$$

Уравнение (I.16.2) может быть проинтегрировано при всех постоянных Z_k . Такое интегрирование физически соответствует простому увеличению количества всех компонентов системы без изменения состава и других интенсивных термодинамических свойств. Так как при интегрировании принимается, что все Z_k постоянны, то константа интегрирования C зависит от всех Z_k . Поэтому

$$U = \sum_k Z_k z_k + C(Z_1, Z_2, \dots, Z_k) \quad (I.16.5)$$

Очевидно, что при всех Z_k , равных нулю, U равно нулю: следовательно,

$$C = 0 \text{ и } U = \sum_k Z_k z_k \quad (I.16.6)$$

Сравнение (I.16.6) с (I.16.3) показывает, что

$$\Psi \equiv 0 \text{ и } d\Psi \equiv 0 \quad (I.16.7)$$

Окончательно из (I.16.4) можно написать:

$$\sum_k z_k dZ_k = 0 \quad (I.16.8)$$

Пусть все члены, кроме двух (номера l и m), равны нулю, тогда

$$z_{k \neq l, m} dZ_{k \neq l, m} = 0 \quad (I.16.9)$$

Это значит, что для всех членов (кроме членов l и m) выполняется одно из двух условий: $z_{k \neq l, m} = 0$ или $Z_{k \neq l, m} = \text{const}$. Тогда

$$z_l dZ_l + z_m dZ_m = 0, \quad (I.16.10)$$

или

$$\frac{z_1}{z_2} = - \frac{dZ_2}{dZ_1} \quad (I.16.11)$$

Это и есть искомый алгоритм. Вывод формул состоит в подстановке в (I.16.11) сопряженных параметров z_1, Z_1 и z_2, Z_2 . Составим таблицу сопряженных параметров, т. е. факторов интенсивности и связанных с ними факторов интенсивности.

Факторы экстенсивности	Факторы интенсивности
Энтропия S Объем v	Температура T Внешнее давление p (в равновесных системах равно давлению в системе с обратным знаком $-p$)
Поверхность s Электрический заряд q	Поверхностное натяжение σ Приложенная разность электрических потенциалов ε (в равновесных системах равна ЭДС с обратным знаком $-E$)
Количество вещества n	Химический потенциал μ

Приведем несколько примеров.

1. Найти связь между химическими потенциалами компонентов раствора μ_1 и μ_2 . Величины μ_1 и μ_2 — факторы интенсивности. Соответствующие им факторы экстенсивности n_1 и n_2 . Из (I.16.11) следует:

$$\frac{n_1}{n_2} = - \frac{d\mu_2}{d\mu_1}, \text{ или } n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

Получено уравнение Гиббса — Дюгема (глава V, § 5).

2. Найти связь между количеством растворенного вещества n и поверхностным натяжением σ . Сопряженная интенсивная переменная для n будет $\mu = \mu_0(T) + RT \ln a$, а экстенсивная величина для σ будет s . Поэтому

$$\frac{n}{s} = - \frac{d\sigma}{d\mu},$$

но $n/s = \Gamma$ — это адсорбция. Итак,

$$\Gamma = - \frac{d\sigma}{d\mu}, \text{ или } \Gamma = - \frac{\sigma}{RT} \frac{d\sigma}{da}$$

Получено адсорбционное уравнение Гиббса (глава VIII, § 9).

3. Найти связь между изменением энтропии системы ΔS и изменением ее объема Δv при фазовом переходе.

Сопряженные переменные T и $-p$;

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta v}, \text{ или } \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta v}$$

Это уравнение Клаузиуса — Клапейрона (глава IV, § 2).

4. Найти связь между электродным потенциалом ε и числом молей соответствующего иона в растворе n . Сопряженные величины: заряд q и химический потенциал $\mu = \mu^0(T) + RT \ln a$

$$\frac{n}{q} = \frac{d\varepsilon}{d\mu}$$

Придадим этому уравнению привычный вид. Если n равно 1 моль, то $q = zF$, где z — заряд иона, а F — число Фарадея: $d\varepsilon = \frac{1}{zF} d\mu = \frac{RT}{zF} d \ln a$. Интегрируя, получим уравнение Нернста в обычном виде

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{zF} \ln a,$$

где ε_0 — константа интегрирования, равная ε при $a = 1$ (глава X, § 3).

5. Найти зависимость давления насыщенного пара ($-p$) от гидростатического давления на жидкость (P). Сопряженные величины — объем пара v и объем жидкости V :

$$\frac{v}{V} = \frac{dP}{dP}, \text{ или } \frac{RT}{pV} = \frac{dP}{dP},$$

окончательно (пренебрегая сжимаемостью жидкости):

$$\ln p = \frac{VP}{RT} \text{ (уравнение Льюиса)}$$

6. Найти связь между поверхностным натяжением проводящей жидкости (например, ртути) σ и приложенным к ней электрическим потенциалом ε . Сопряженные величины — поверхность s и заряд Q :

$$\frac{q}{s} = - \frac{d\sigma}{d\varepsilon}$$

q/s называется поверхностной плотностью заряда q . Это есть основное уравнение электрокапиллярных явлений (уравнение Липманна) (глава X, § 11). ▲

Глава II. ТЕРМОХИМИЯ

§ 1. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Все химические процессы сопровождаются выделением или поглощением энергии в форме теплоты. Количество этой энергии носит название «тепловой эффект химической реакции». Учение о тепловых эффектах называется термохимией. Законы термохимии целиком основываются на законах термодинамики.

Как известно, знак теплового эффекта позволяет разделить все химические процессы на экзотермические и эндотермические реакции. Первые из них характеризуются тем, что в ходе реакции энергия выделяется в форме теплоты. В соответствии с принятым условием знаков тепловой эффект экзотермической реакции отрицателен. В эндотермических реакциях энергия в форме теплоты поглощается. Тепловой эффект этих реакций положителен. Напомним еще раз, что термодинамическое усло-

вие знаков противоположно принятому в термохимии. Тепловой эффект, выраженный в согласии с термодинамическим условием знаков, обозначается символом Q , а выраженный в согласии с термохимическим условием \bar{Q} . Очевидно, что

$$Q = -\bar{Q} \quad (\text{II.1.1})$$

Если химический процесс достаточно сложен и может быть представлен в виде последовательности более простых химических процессов, то тепловой эффект суммарной, многостадийной реакции равен алгебраической сумме тепловых эффектов отдельных стадий.

Хотя в принципе можно представить себе, что химическое превращение протекает в самых различных условиях, но практически в громадном большинстве случаев реализуются два типа внешних условий химической реакции:

1. Химическая реакция протекает при заданной (произвольной, но постоянной) температуре в замкнутом сосуде, т. е. в изотермически-изохорных условиях.

2. Химическая реакция протекает, как и в первом случае, при постоянной температуре, но при постоянном давлении, т. е. в изотермически-изобарных условиях.

В соответствии с этой классификацией тепловые эффекты химических реакций также разделяются на два типа: изотермически-изохорные, обозначаемые символом Q_v , и изотермически-изобарные Q_p .

В § 7 главы I были выведены две важнейшие формулы, относящиеся к величинам Q_v и Q_p , а именно:

1. Тепловой эффект Q_v процесса, переводящего систему из начального состояния в конечное в изохорных условиях, равен разности энергий системы в этих состояниях:

$$Q_v = \Delta U = U_2 - U_1 \quad (\text{II.1.2})$$

2. Если же этот переход происходит в изобарных условиях, то соответствующий тепловой эффект равен разности энтальпий системы в этих состояниях:

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1, \quad (\text{II.1.3})$$

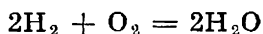
а так как $H = U + pv$, то

$$Q_p = (U_2 + pv_2) - (U_1 + pv_1) = (U_2 - U_1) + p(v_2 - v_1) = Q_v + p(v_2 - v_1) \quad (\text{II.1.4})$$

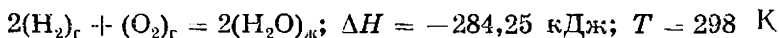
Формула (II.1.4) позволяет легко пересчитывать друг в друга тепловые эффекты Q_v и Q_p . В дальнейшем для теплового эффекта Q_v будет использоваться символ ΔU , а вместо $Q_p = \Delta H$.

В термохимии принято описывать любую химическую реакцию не просто химическим уравнением, а так называемым термохимическим уравнением, в котором, кроме перечисления ис-

ходных и конечных веществ с указанием их стехиометрических коэффициентов, приводятся также агрегатные состояния (в случаях, если отсутствие таких указаний может привести к недоразумениям), а также тепловые эффекты реакции и условия ее проведения. Поясним это примером. В химии для описания реакции образования воды из водорода и кислорода достаточно было написать:



В термохимии этого недостаточно. Энергия системы в исходном состоянии — это энергия 2 моль водорода и 1 моль кислорода, в конечном состоянии — это энергия 2 моль воды. Эта энергия различна в зависимости от того, будет ли в результате реакции получена жидкая вода, или водяной пар, или лед. Точно так же и исходные вещества могут быть взяты в различных агрегатных состояниях. По формулам (II.1.2) и (II.1.3) тепловые эффекты могут быть различными. Поэтому принято в термохимических уравнениях заключать формулу каждого вещества в скобки и указывать в форме подстрочного индекса состояние этого вещества, пользуясь символами «г» — газ; «ж» — жидкость; «тв» — твердый кристалл (в некоторых случаях необходимо указывать, какая кристаллическая модификация имеется в виду). Поэтому термохимическое уравнение для данной реакции будет иметь вид



Такая запись достаточно полна. Она указывает, что тепловой эффект обратимого изобарного получения 2 моль жидкой воды из 2 моль газообразного водорода и 1 моль газообразного кислорода при 298 К равен $-284,25 \text{ кДж}^1$.

Допустим, что требуется знать не тепловой эффект ΔH для этой реакции, а тепловой эффект ΔU . Воспользуемся для этого формулой (II.1.4), но сначала несколько преобразуем ее. Для взаимных пересчетов ΔU и ΔH надо знать величину $p(v_2 - v_1)$, где v_2 и v_1 — конечный и начальный объем системы. В соответствии с термохимическим уравнением начальный объем — это объем 3 моль газа, а конечный объем — это объем 2 моль жидкости. С вполне удовлетворительной точностью можно считать, что объемы жидких и твердых веществ, участвующих в реакции, пренебрежимо малы по сравнению с объемами газообразных веществ. Поэтому объемы конденсированных (жидких и твердых) компонентов реакции в формуле (II.1.4) вообще не учитывают. Другими словами, v_1 — это суммарный объем газообразных веществ, вступающих в реакцию, а v_2 — суммарный объем газообразных продуктов реакции. Но для газов (если их можно считать идеальными) $pv = nRT$, и поэтому

¹ Давление при этом можно не указывать, так как величины тепловых эффектов лишь очень слабо зависят от давления.

$$p(v_2 - v_1) = RT(n_2 - n_1) \quad (\text{II.1.5})$$

Следовательно,

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (\text{II.1.6})$$

Для рассматриваемой реакции $n_1 = 3$, $n_2 = 0$; $\Delta n = n_2 - n_1 = -3$; $\Delta nRT = -3 \cdot 298 \cdot 8,31 = -7430$ Дж, или окончательно: $\Delta U = \Delta H - \Delta nRT = -284,25 + 7,43$ кДж = $-276,82$ кДж. Приведем еще несколько примеров:

$$1) 3(\text{H}_2)_g + (\text{N}_2)_g = 2(\text{NH}_3)_g; \quad \Delta H = -92\,445 \text{ Дж}; \quad T = 298 \text{ К}$$

$$\text{Для этой реакции } n_1 = 4, n_2 = 2, \Delta n = -2;$$

$$\Delta H - \Delta U = \Delta nRT = -2 \cdot 8,31 \cdot 298 = -4953 \text{ Дж};$$

$$\Delta U = -92\,445 + 4953 = -87\,492 \text{ Дж}$$

$$2) (\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{тв}} = (\text{NH}_3)_g + (\text{HCl})_g; \quad \Delta H = 75\,380 \text{ Дж}; \quad T = 298 \text{ К}$$

$$n_1 = 0, n_2 = 2, \Delta n = 2;$$

$$\Delta H - \Delta U = \Delta nRT = +4953 \text{ Дж};$$

$$\Delta U = 75\,380 + 4953 = 80\,333 \text{ Дж}$$

$$3) 2(\text{HI})_g = (\text{H}_2)_g + (\text{I}_2)_g; \quad \Delta H = 51\,916 \text{ Дж}; \quad T = 298 \text{ К}$$

$$n_1 = 2, n_2 = 2, \Delta n = 0;$$

$$\Delta H - \Delta U = \Delta nRT = 0;$$

$$\Delta U = \Delta H = 51\,916 \text{ Дж}$$

§ 2. ЗАКОН ГЕССА

В 1836 г. профессор Петербургского горного института Г. И. Гесс установил основной закон термохимии, носящий его имя. Предположим, что реакция, переводящая набор исходных веществ, находящихся в определенных состояниях, в набор конечных веществ, также находящихся в определенных состояниях, может протекать по нескольким различным путям, т. е. через различные стадии и промежуточные состояния. Так как суммарный тепловой эффект многостадийного процесса равен сумме тепловых эффектов отдельных стадий, то для каждого пути протекания сложной реакции можно рассчитать суммарный тепловой эффект. Для таких реакций Г. Гесс эмпирически установил, что суммарные тепловые эффекты для всех мыслимых путей превращения одинаковы. Закон Гесса формулируется следующим образом: если система из данного исходного состояния изохорно-изотермически или изобарно-изотермически переходит в результате химических реакций, протекающих различными путями, в одно и то же конечное состояние, то суммарный тепловой эффект по различным путям одинаков.

Поясним смысл закона Гесса примерами:

А. Исходное состояние: 2 моль $(\text{NH}_3)_\text{г}$, $\frac{5}{2}$ моль $(\text{O}_2)_\text{г}$

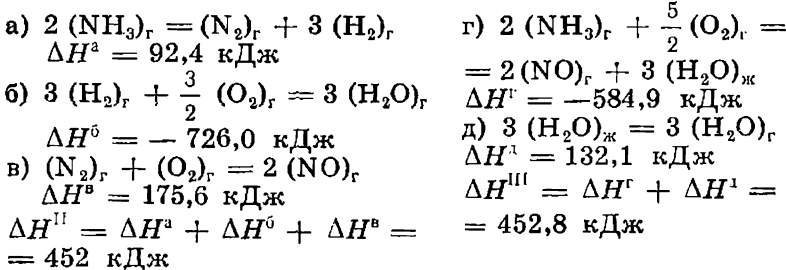
Конечное состояние: 2 моль $(\text{NO})_\text{г}$, 3 моль $(\text{H}_2\text{O})_\text{ж}$
 $T = 298 \text{ К}$, $p = 0,1 \text{ МПа}$

Переход из исходного состояния в конечное возможен по трем путям.

Первый путь: непосредственное окисление аммиака кислородом с образованием водяного пара и газообразного NO . Тепловой эффект этой реакции $\Delta H^\text{T} = 450 \text{ кДж}$

Второй путь:

Третий путь:



$$\Delta H^\text{I} \approx \Delta H^\text{II} \approx \Delta H^\text{III}$$

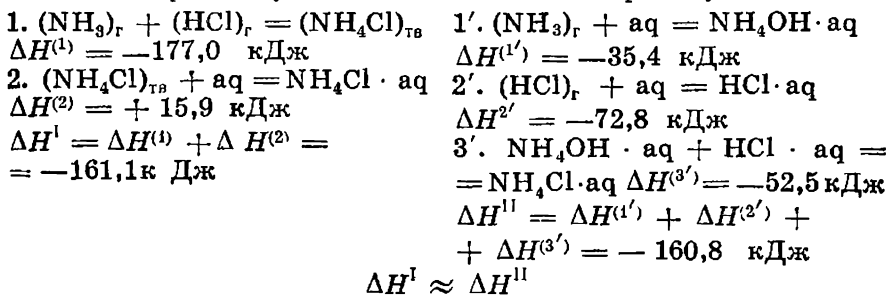
Б. В этом примере символ «ақ» (вода) означает нестехиометрическое количество (большой избыток) жидкой воды.

Исходное состояние: 1 моль $(\text{NH}_3)_\text{г}$, 1 моль $(\text{HCl})_\text{г}$, ақ.

Конечное состояние: жидкий раствор 1 моль хлорида аммония в избытке воды $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{ақ}$; $T = 298 \text{ К}$, $p = 0,1 \text{ МПа}$

Первый путь:

Второй путь:

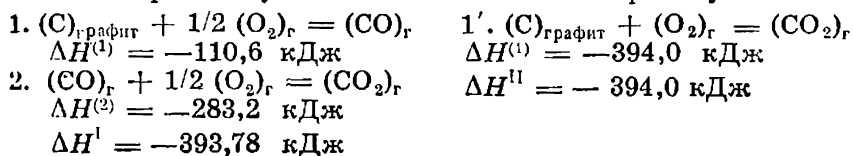


В. Исходное состояние: 1 моль $(\text{C})_\text{графит}$, 1 моль $(\text{O}_2)_\text{г}$.

Конечное состояние: 1 моль $(\text{CO}_2)_\text{г}$; $T = 298 \text{ К}$,
 $p = 0,1 \text{ МПа}$

Первый путь:

Второй путь:



$$\Delta H^\text{I} \approx \Delta H^\text{II}$$

Закон Гесса был установлен эмпирически. Легко видеть, однако, что он является строгим следствием первого начала термодинамики. Так как тепловой эффект $Q_v = \Delta U$ есть изменение энергии системы, а $Q_p = \Delta H$ — изменение энтальпии системы и так как энергия и энтальпия являются функциями состояния, то по основному свойству функций состояния эти тепловые эффекты не зависят от пути процесса, а определяются только начальным и конечным состоянием.

Важнейший практический смысл закона Гесса состоит в том, что он указывает путь, по которому можно рассчитать (а не определять на опыте) тепловой эффект какой-нибудь реакции, если известны тепловые эффекты некоторых других реакций. Обозначим неизвестный тепловой эффект данной реакции символом Q_x ; предположим, что эта реакция является одной из стадий, переводящих систему из некоторого начального состояния I в конечное состояние II. Тепловые эффекты остальных стадий пусть будут Q_1, Q_2, \dots, Q_i .

Тогда суммарный тепловой эффект процесса Q будет равен:

$$Q = Q_1 + Q_2 + \dots + Q_i + Q_x$$

Если для тех же состояний I и II существует другой набор реакций, тепловые эффекты которых Q'_1, Q'_2, \dots, Q'_k , то по закону Гесса их сумма равна той же величине Q .

Следовательно,

$$Q_1 + Q_2 + \dots + Q_i + Q_x = Q'_1 + Q'_2 + \dots + Q'_k$$

Отсюда искомый тепловой эффект Q_x равен:

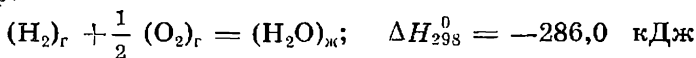
$$Q_x = Q'_1 + Q'_2 + \dots + Q'_k - Q_1 - Q_2 - \dots - Q_i$$

§ 3. ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ. ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ. ЭНЕРГИИ СВЯЗЕЙ

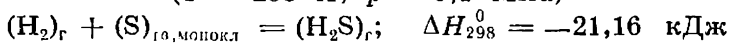
Для разработки стандартного алгоритма расчета теплового эффекта любой конкретной химической реакции при помощи закона Гесса установим прежде всего, какие условия проведения этой реакции будут считаться стандартными. В качестве таковых принято следующее: реакция протекает изотермически-изобарно; за стандартную температуру принимают 25°C , или 298 K , за стандартное давление $0,1\text{ МПа}$. В дальнейшем будет показано, как пересчитать тепловой эффект реакции, проведенной в стандартных условиях, на другие условия.

Рассмотрим теперь большой класс реакций, которые представляют собой реакции образования любого вещества в стандартных условиях из простых веществ. При этом предполагается, что все вещества, участвующие в такой реакции, находят-

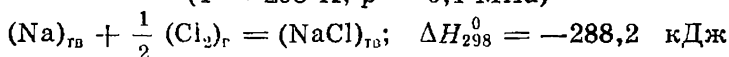
ся в состояниях, устойчивых в стандартных условиях. Тепловой эффект такой реакции, отнесенной к 1 моль данного вещества, называется теплотой его образования или стандартной энтальпией образования и обозначается символом ΔH_{298}^0 , например:



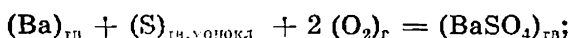
$$(T = 298 \text{ К}; p = 0,1 \text{ МПа})$$



$$(T = 298 \text{ К}; p = 0,1 \text{ МПа})$$



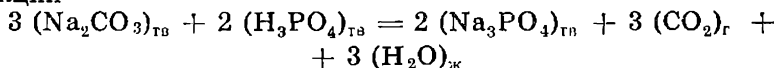
$$(T = 298 \text{ К}; p = 0,1 \text{ МПа})$$



$$\Delta H_{298}^0 \cong -1468 \text{ кДж } (T = 298 \text{ К}; p = 0,1 \text{ МПа})$$

Величины ΔH_{298}^0 для всех этих реакций являются стандартными теплотами образования (или стандартными энтальпиями) соответствующих химических соединений из простых веществ. В соответствии с определением очевидно, что теплоты образования самих простых веществ равны нулю. Теплоты образования для огромного числа веществ измерены (или вычислены) и их значения собраны в таблицы.

Рассмотрим теперь систему химических реакций, которая позволит вычислить тепловой эффект любой реакции. Разберем эту схему на примере конкретной реакции. Допустим, что нужно определить тепловой эффект ΔH_x в стандартных условиях для реакции



Предположим, что в начальном состоянии система состоит только из устойчивых в этих условиях простых веществ, из которых могут быть образованы все компоненты реакции:

Начальное состояние системы

6 моль $(\text{Na})_\text{тв}$, 3 моль $(\text{C})_{\text{графит}}$, 3 моль $(\text{H}_2)_\text{г}$;

2 моль $(\text{P})_\text{тв}$, $8\frac{1}{2}$ моль $(\text{O}_2)_\text{г}$

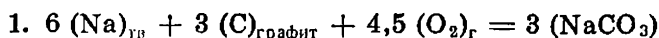
Индекс «графит» для углерода означает, что его устойчивым состоянием при 0,1 МПа и 25 °С будет графит.

Конечное состояние системы

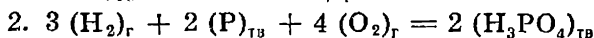
В конечном состоянии система состоит только из продуктов реакции:

2 моль $(\text{Na}_3\text{PO}_4)_\text{тв}$, 3 моль $(\text{CO}_2)_\text{г}$, 3 моль $(\text{H}_2\text{O})_\text{ж}$

Переход системы из начального состояния в конечное может быть осуществлен двумя путями. По первому пути сначала из простых веществ образуются те компоненты реакции, которые написаны в левой половине исходного термохимического уравнения:

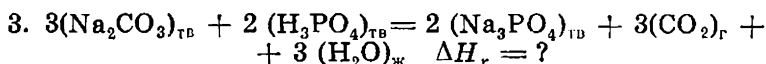


$$3 \Delta H_{298}^0 = -3395,2 \text{ кДж}$$



$$2 \Delta H_{298}^0 = -2538,3 \text{ кДж}$$

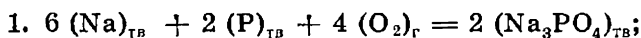
Далее пусть реагируют друг с другом карбонат натрия и ортофосфорная кислота:



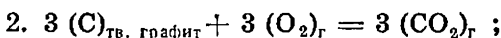
В многостадийном процессе суммарный тепловой эффект ΔH^I равен сумме тепловых эффектов отдельных стадий:

$$\Delta H^I = 3(\Delta H_{298}^0)_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + 2(\Delta H_{298}^0)_{\text{H}_3\text{PO}_4} + \Delta H_x$$

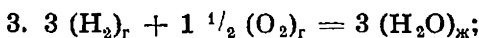
По второму пути исходные вещества реагируют друг с другом с образованием непосредственно продуктов реакции:



$$2 \Delta H_{298}^0 = -3740 \text{ кДж}$$



$$3 \Delta H_{298}^0 = -1180 \text{ кДж}$$



$$3 \Delta H_{298}^0 = -858 \text{ кДж}$$

Суммарный тепловой эффект ΔH^{II} равен:

$$\Delta H^{II} = 2(\Delta H_{298}^0)_{\text{Na}_3\text{PO}_4} + 3(\Delta H_{298}^0)_{\text{CO}_2} + 3(\Delta H_{298}^0)_{\text{H}_2\text{O}}$$

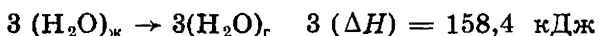
По закону Гесса $\Delta H^I = \Delta H^{II}$. Отсюда $\Delta H_x = +150,4 \text{ кДж}$

Запишем этот результат в общем виде. Обозначая через ν стехиометрические коэффициенты исходных веществ и через ν' стехиометрические коэффициенты продуктов реакции и вводя обозначения в индексе пр для продуктов реакции и исх для исходных, можно последнему уравнению придать общую форму:

$$\Delta H_x = \sum \nu'_i (\Delta H_{298}^0)_{\text{пр}} - \sum \nu_i (\Delta H_{298}^0)_{\text{исх}} \quad (\text{II.3.1})$$

Так как ΔH_{298}^0 для различных веществ собраны в справочные таблицы, то по формуле (II.3.1) можно найти тепловой эффект почти любой реакции в стандартных условиях. Как же найти тепловой эффект в нестандартных условиях?

1. Пусть, например, нужно знать тепловой эффект только что рассмотренного процесса, но с образованием не жидкой воды, а водяного пара. Будем считать, что в рассматриваемом процессе имеется еще одна стадия:



Следовательно, нужно прибавить к найденному по стандартной

схеме ΔH_x величину ΔH для последнего процесса, т. е. утроенную теплоту испарения 1 моль воды в стандартных условиях

$$150,4 + 158,4 = 308,8 \text{ кДж}$$

2. Допустим, что для исходного процесса надо вычислить не изобарный тепловой эффект, а изохорный. По формуле

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

находим искомую величину ΔU . В этом случае $n_1 = 0$; $n_2 = 3$; $\Delta n = +3$; $\Delta nRT = 3 \cdot 8,31 \cdot 298 = 7380 \text{ Дж}$.

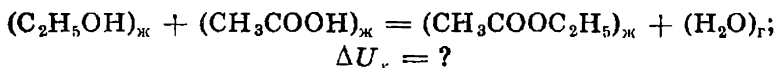
Следовательно, $\Delta U_i = 150,4 - 7,4 = 133,0 \text{ кДж}$

3. Допустим, наконец, что реакция протекает при других (нестандартных) давлениях и температурах. Так как тепловые эффекты химических реакций не сильно зависят от давления, то, за исключением редких случаев, когда необходимо знать тепловой эффект при очень высоких давлениях, можно вообще пренебречь влиянием давления. Достаточно учесть, какие агрегатные состояния будут устойчивы, и рассмотреть дополнительные стадии процесса (переходы из одного состояния в другое), как это было сделано для перехода воды из жидкого состояния в газообразное.

Что же касается влияния температуры на тепловые эффекты, то этот вопрос будет подробно разобран в § 4 этой главы.

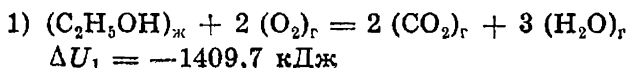
В термохимии широко распространена еще одна схема расчетов тепловых эффектов реакций. Эта схема, основанная на рассмотрении так называемых теплот сгорания, не так универсальна, как схема, использующая стандартные энтальпии образования, но она вполне применима к обширным классам реакций, например, между углеводородами, кислородсодержащими и другими органическими соединениями. Поэтому эту схему часто используют в органической химии.

Пусть, например, нужно найти тепловой эффект реакции

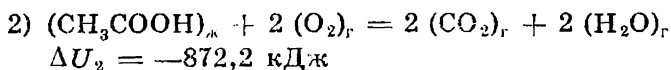


Рассмотрим в качестве начального состояния системы смесь: 1 моль этилового спирта, 1 моль уксусной кислоты и такого количества кислорода, которое достаточно для полного сгорания этих веществ, т. е. для полного перехода в CO_2 и H_2O ; это будет составлять 4 моль кислорода. В конечном состоянии пусть система содержит 4 моль оксида углерода (IV) и 5 моль воды. Из начального состояния в конечное можно перейти двумя путями.

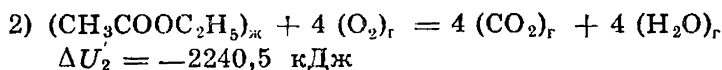
Первый путь. Стадия 1 — взаимодействие 1 моль этилового спирта с 2 моль кислорода с образованием оксида углерода (IV) и воды (сгорание этилового спирта):



Стадия 2 — взаимодействие 1 моль уксусной кислоты с 2 моль кислорода с образованием оксида углерода (IV) и воды:



Второй путь. Стадия 1 — взаимодействие этилового спирта с уксусной кислотой с образованием этилацетата. Стадия 2 — взаимодействие этилацетата с кислородом (сгорание этилацетата) с образованием 4 моль оксида углерода (IV) и 4 моль воды:



По закону Гесса суммарные тепловые эффекты по обоим путям одинаковы. Следовательно,

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 = \Delta U_x + \Delta U_2',$$

или

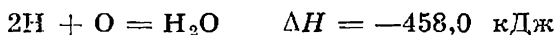
$$\Delta U_x = \Delta U_1 + \Delta U_2 - \Delta U_2' = -41,4 \text{ кДж}$$

Тепловые эффекты ΔU_1 , ΔU_2 и $\Delta U_2'$ носят название теплот сгорания соответствующих органических веществ. Обобщая полученный результат, можно сформулировать следующее правило: тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты (в рассмотренном случае все стехиометрические коэффициенты были равны единице), минус сумма теплот сгорания конечных веществ, также умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты:

$$\Delta U = \sum v_i \Delta U_{\text{сг. исх}} - \sum v_i' \Delta U_{\text{сг. пр}}$$

Экспериментально тепловые эффекты определяют в замкнутых объемах — в так называемых калориметрических бомбах, т. е. определяют именно величины ΔU .

В термодинамике часто рассматривается еще одна термохимическая характеристика веществ, а именно теплота их образования не из устойчивых форм простых веществ, а из атомов. Так, например, теплота образования воды из атомов будет равна тепловому эффекту реакции

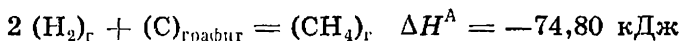


Очевидно, что в этом случае теплота образования самих простых веществ (за исключением одноатомных газов) не будет равна нулю. Эта термодинамическая характеристика менее удобна для практических расчетов тепловых эффектов, но зато она тесно связана с очень важным понятием о так называемых энергиях связи.

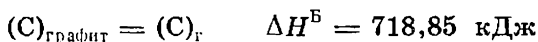
Рассмотрим сначала двухатомные молекулы, состоящие из одинаковых атомов, например H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 и т. д. Стандартный тепловой эффект реакции распада таких молекул на два атома, равный взятому с обратным знаком стандартному тепловому эффекту образования таких молекул из атомов, эквивалентен энергии, затрачиваемой на разрыв связей $H-H$, $O-O$, $N-N$, $Cl-Cl$ и т. д. Этот тепловой эффект в расчете на 1 моль (на $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул) называется стандартной энергией связи (значение ее положительно).

Легко обобщить это представление на двухатомные молекулы, состоящие из разнородных атомов, например HCl . В этом случае стандартный тепловой эффект распада такой молекулы на атомы есть стандартная энергия связи разнородных атомов, например связи $H-Cl$. Несколько сложнее обстоит дело с многоатомными молекулами, например, метана CH_4 . Пусть известны стандартные тепловые эффекты, т. е. энтальпии трех реакций:

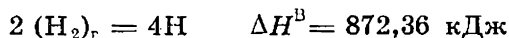
А. Образование метана из молекулярного водорода и графита:



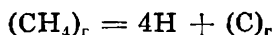
Б. Возгонка графита:



В. Диссоциация молекулярного водорода на атомы:



Отсюда энтальпия не реализуемой практически реакции распада метана на атомы



равна: $\Delta H_x = -\Delta H^A + \Delta H^B + \Delta H^B = 1666 \text{ кДж}$

Так как в молекуле метана четыре одинаковые связи $C-H$, то одна четверть величины ΔH_x называется энергией связи

$$E_{C-H}$$

Таким образом, $E_{C-H} = 416,6 \text{ кДж}$. Проведя аналогичный расчет для этана и принимая, что энергия связи $C-H$ в метане и этане (и во всех алканах) одинакова, вычисляют энергию связи $C-C$, равную $358,0 \text{ кДж}$. Атом углерода в обеих связях, для которых вычислялись значения энергий связи H_{C-H} и E_{C-C} , находился в состоянии гибридизации sp^3 (углерод в алканах). Если тем или иным способом (например, из ИК-спектров) найдено значение E_{C-H} для случая, когда атом C находится в состоянии sp^2 , то, повторив все рассуждения для этилена, можно найти энергию связи $C=C$ и т. д. В таблице 2 приведены значения стандартных энергий различных связей.

Связь	Энергия связи (кДж/моль)	Связь (и гибридизация атома С)	Энергия связи (кДж/моль)
H — H	432,1	C — H (sp^3)	416,6
N = N	712,6	C — H (sp^2)	431,6
O = O	490,7	C — H (sp^1)	473,1
Cl — Cl	242,0	C — H ($sp^3 - sp^3$)	358,0
Br — Br	193,0	C = C ($sp^2 - sp^2$)	409,1
H — Cl	427,5	C ≡ C ($sp^1 - sp^1$)	700,9
H — Br	365,9	C — O (sp^3)	351,7
C — Cl	293,1	C = O (sp)	717,6

Пользуясь энергиями связи, можно по аддитивной схеме найти стандартную теплоту образования любого соединения из атомов. Если, кроме того, известны стандартные энтальпии диссоциации простых веществ на атомы (эти величины определяют калориметрически или спектроскопически), то могут быть вычислены стандартные энтальпии образования этих соединений из простых веществ.

§ 4. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ. ЗАКОН КИРХГОФА

Для вывода формул зависимости тепловых эффектов от температуры надо снова напомнить, что

$$Q_v = \Delta U = U_2 - U_1 \text{ и } Q_p = \Delta H = H_2 - H_1 \quad (\text{II.4.1})$$

В этих выражениях U_1 и H_1 — это энергия и энтальпия системы в исходном состоянии (т. е. до химической реакции); U_2 и H_2 — это энергия и энтальпия системы в конечном состоянии (т. е. продуктов реакции). Чтобы найти зависимость теплового эффекта реакции от температуры, достаточно продифференцировать выражения (II.4.1) по температуре,

$$\frac{dQ_v}{dT} = \frac{dU_2}{dT} - \frac{dU_1}{dT} \text{ и } \frac{dQ_p}{dT} = \frac{dH_2}{dT} - \frac{dH_1}{dT} \quad (\text{II.4.2})$$

Ранее было показано (I.7.12), что

$$\frac{dU}{dT} = C_v, \quad (\text{II.4.3})$$

где C_v — теплоемкость системы при постоянном объеме. Легко видеть, что

$$\frac{dH}{dT} = C_p \quad (\text{II.4.4})$$

В самом деле,

$$H = U + pV \quad (\text{II.4.5})$$

и поэтому (при $p = \text{const}$)

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + p \frac{dv}{dT} = C_p \quad (\text{II.4.6})$$

Но теплоемкость системы равна сумме теплоемкостей всех компонентов, составляющих систему:

$$C_v = \sum v_i c_{v_i} \text{ и } C_p = \sum v_i c_{p_i}, \quad (\text{II.4.7})$$

где v_i — число молей компонента i , а c_v и c_p — молярные изохорные и изобарные теплоемкости. Подставив в уравнения (II.4.2) выражения (II.4.3), (II.4.4) и (II.4.7), получим:

$$\begin{aligned} dQ_v &= [(\sum v_i c_{v_i})_{\text{пр}} - (\sum v_i c_{v_i})_{\text{исх}}] dT \\ dQ_p &= [(\sum v_i c_{p_i})_{\text{пр}} - (\sum v_i c_{p_i})_{\text{исх}}] dT \end{aligned} \quad (\text{II.4.8})$$

Проинтегрировав уравнения (II.4.8) в интервале температур от T_1 до T_2 , окончательно получим:

$$\begin{aligned} (Q_v)_{T_2} - (Q_v)_{T_1} &= \int_{T_1}^{T_2} [(\sum v_i c_{v_i})_{\text{пр}} - (\sum v_i c_{v_i})_{\text{исх}}] dT \\ (Q_p)_{T_2} - (Q_p)_{T_1} &= \int_{T_1}^{T_2} [(\sum v_i c_{p_i})_{\text{пр}} - (\sum v_i c_{p_i})_{\text{исх}}] dT \end{aligned} \quad (\text{II.4.9})$$

Уравнения (II.4.9) математически выражают так называемый закон Кирхгофа, согласно которому температурный коэффициент теплового эффекта реакции (т. е. dQ/dT) равен разности суммарной теплоемкости системы реагирующих веществ в конечном и начальном состоянии. Если нам известен тепловой эффект химической реакции (Q_v или Q_p) при какой-то температуре T_1 , то для нахождения его значения при другой температуре T_2 надо вычислить интегралы в правой части уравнения (II.4.9). При вычислениях числа молей v_i надо считать равными стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Таким образом, определение температурной зависимости тепловых эффектов химических реакций сводится к чисто математической задаче вычисления определенных интегралов.

Тепловые эффекты не очень сильно зависят от температуры. Поэтому, если температурный интервал не очень велик (не более нескольких десятков градусов) и не требуется очень высокая точность, можно в первом приближении считать, что все теплоемкости, стоящие под знаком интеграла, постоянны. Однако если температурный интервал велик и требуется большая точность, то необходимо учитывать зависимость теплоемкостей от температуры. Проведем интегрирование для обоих этих случаев, при этом для сокращения записей символы v_i с индексами исх и пр будем писать просто v_i , но для компонентов реакции, написанных в левой части уравнения реакции, будем считать значения величин v_i отрицательными (эти компоненты выступают в реакцию; их количество уменьшается, что объясняет, почему для них v_i отрицательны). Итак, закон Кирхгофа записывается в следующей форме:

$$(Q_v)_{T_2} - (Q_v)_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} (\sum v_i c_{v_i}) dT \quad (\text{II.4.10})$$

$$(Q_p)_{T_2} - (Q_p)_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} (\sum v_i c_{p_i}) dT$$

Считая в первом приближении, что все c_v и c_p в заданном интервале температур ($T_2 - T_1$) не зависят от температуры, можно вынести $\sum v_i c_i$ за знак интеграла, и поэтому

$$(Q_v)_{T_2} - (Q_v)_{T_1} = (\sum v_i c_{v_i}) \int_{T_1}^{T_2} dT = (\sum v_i c_{v_i}) (T_2 - T_1)$$

$$(Q_p)_{T_2} - (Q_p)_{T_1} = (\sum v_i c_{p_i}) \int_{T_1}^{T_2} dT = (\sum v_i c_{p_i}) (T_2 - T_1) \quad (\text{II.4.11})$$

При более точных расчетах необходимо учитывать зависимость всех c_i от температуры. Соответствующий расчет становится более громоздким, однако по существу он очень прост. Температурную зависимость теплоемкости принято аппроксимировать соотношениями вида (см. § 7 главы I):

$$c = a_0 + a_1 T + a_2 T^2, \quad (\text{II.4.12a})$$

или

$$c = a_0 + a_1 T + a_{-2} T^{-2} \quad (\text{II.4.12б})$$

Коэффициенты этих уравнений a_0 , a_1 , a_2 и a_{-2} собраны в справочных таблицах. Так как в этих таблицах обычно приведены значения коэффициентов для c_p , то вычисления будут проведены для второго из уравнений (II.4.10), т. е. для ΔH . Если нужно найти значение ΔU , то следует учесть, что для твердых и жидких тел $c_v \approx c_p$, а для газов $c_v = c_p - R$. При подстановке (II.4.12) в (II.4.10) может оказаться, что для части компонентов реакции теплоемкости выражены уравнением (II.4.12а), а для части — уравнением (II.4.12б); поэтому фактически под знаком интеграла надо написать члены и $a_2 T^2$, и $a_{-2} T^{-2}$, но при этом для тех или иных веществ коэффициенты a_2 или a_{-2} будут равны нулю:

$$(Q_p)_{T_2} - (Q_p)_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} [\sum v_i (a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_{-2} T^{-2})] dT =$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} (\sum v_i a_{0i}) dT + \int_{T_1}^{T_2} (\sum v_i a_{1i}) T dT + \int_{T_1}^{T_2} (\sum v_i a_{2i}) T^2 dT +$$

$$\begin{aligned}
 & + \int_{T_1}^{T_2} (\sum v_i a_{-2i}) T^{-2} dT = (\sum v_i a_{0i}) (T_2 - T_1) + \\
 & + \frac{\sum v_i a_{1i}}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{\sum v_i a_{2i}}{3} (T_2^3 - T_1^3) - (\sum v_i a_{-2i}) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{II.4.13})
 \end{aligned}$$

§ 5. РАСЧЕТ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ПО ТАБЛИЦАМ

Анализ последнего уравнения предыдущего параграфа показывает, что для вычисления теплового эффекта реакции (энтальпии реакции) при какой-то температуре T_2 надо знать, кроме коэффициентов в формулах для теплоемкости, еще тепловой эффект этой реакции при какой-то другой температуре T_1 . Введенное в § 3 этой главы представление о стандартной энтальпии образования химических соединений из простых веществ позволяет составить справочные таблицы, дающие возможность легко производить все необходимые вычисления.

Напомним, что за стандартные условия проведения реакций приняты изобарные условия при температуре $T = 298$ К и давлении $p = 0,1$ МПа. Поэтому за $(Q_p)_{T_1}$ мы будем принимать значение Q_p при $T = 298$ К. Эта величина по-прежнему будет обозначаться символом ΔH_{298} . Влиянием давления на ΔH_{298} будем пренебрегать.

В таблицах для очень большого числа соединений приведены значения стандартных энтальпий образования из простых веществ ΔH_{298}^0 , коэффициентов a_0 , a_1 , a_2 и a_{-2} для теплоемкостей, интервалов температур, для которых эти коэффициенты определены, а также стандартных значений энергии Гиббса ΔG_{298}^0 и так называемых абсолютных энтропий S_{298}^0 . Смысл и употребление двух последних функций будет рассмотрено в главе III.

Для определения теплового эффекта рассматриваемой реакции при какой-то температуре T удобно выделить следующие этапы.

1. Определение стандартной энтальпии реакции (при $T = 298$ К).
2. Определение энтальпии этой реакции при температуре T .
3. Определение (если это требуется) изохорного теплового эффекта этой реакции при температуре T .

Так как, к сожалению, справочные таблицы составлены с использованием в качестве единицы энергии калории, то приходится проводить все вычисления в калориях и только окончательный результат переводить в джоули.

Прежде всего надо написать уравнение реакции. После этого надо приступить к вычислению стандартной энтальпии этой реакции. Вычисление производится по формуле (II.3.1), которую записываем в следующем виде:

$$\Delta H_{298} = \sum v_i (\Delta H_{298}^0)$$

При этом все стандартные энтальпии образования (ΔH_{298}^0) выписываем из таблицы; ν_i берем из уравнения реакции. Для веществ, формулы которых записаны в этом уравнении слева, считаем ν_i отрицательными.

Затем переходим ко второму этапу вычислений. Энтальпию реакции при температуре T , т. е. значение ΔH_T , вычисляем по уравнению (II.4.13), считая $(Q_p)_{T_1} = \Delta H_{298}$, $T_2 = T$, а $T_1 = 298$ К. При этом необходимо проверить, что температура T лежит внутри интервала температур, указанных в таблице. Если по условиям задачи это возможно, то расчет ведут по приближенным формулам (II.4.11).

Наконец, если это требуется, то по формуле (II.1.6) переводят значение ΔH в значение ΔU .

Во всех расчетах значения величин были выражены в калориях, поэтому последняя операция — это перевод окончательного результата в единицы СИ, т. е. перевод калорий в джоули.

Глава III. ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ

§ 1. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ КАК ЧАСТНЫЙ СЛУЧАЙ ОБЩЕЙ ПРОБЛЕМЫ РАВНОВЕСИЯ

Общие законы термодинамического равновесия уже были рассмотрены в § 13 главы I. В адиабатно-изохорных условиях критерием самопроизвольного процесса в такой системе является уменьшение энергии ($dU < 0$), а критерием равновесия постоянство (минимум) энергии ($dU = 0$). В адиабатно-изобарных условиях этими критериями служат уменьшение энтальпии ($dH < 0$) и постоянство (минимум) энтальпии ($dH = 0$). В изотермически-изохорных условиях роль таких критериев играет энергия Гельмгольца: при самопроизвольном процессе $dA < 0$, при равновесии $dA = 0$ (т. е. A минимально). Наконец, в изотермически-изобарных условиях все определяется значением энергии Гиббса: при самопроизвольном процессе $dG < 0$, при равновесии $dG = 0$ (G минимально).

Если в системе возможны химические процессы, то во всех этих условиях критерием самопроизвольного химического процесса будет

$$\sum \mu_i dn_i < 0, \quad (\text{III.1.1})$$

а критерием равновесия

$$\sum \mu_i dn_i = 0, \quad (\text{III.1.2})$$

где μ_i — химический потенциал i -го компонента, а dn_i — изменение числа молей этого компонента.

Ранее (в предшествовавших параграфах) предполагалось, что числа молей всех компонентов являются независимыми переменными; однако в случае химической реакции стехиометри-

ческие соображения уже не позволяют считать все изменения числа молей компонентов независимыми. В самом деле, если записать уравнение химической реакции в самом общем виде:

$$v_1\psi_1 + v_2\psi_2 + \dots + v_i\psi_i = v'_1\psi'_1 + v'_2\psi'_2 + \dots + v'_j\psi'_j \quad (\text{III.1.3})$$

(здесь $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_i, \psi'_1, \psi'_2, \dots, \psi'_j$ — формулы всех компонентов

реакции, а $v_1, v_2, \dots, v_i, v'_1, v'_2, \dots, v'_j$ — соответствующие стехиометрические коэффициенты), то изменения чисел молей перестают быть независимыми. Если, например, в реакцию вступило dn_1 молей вещества ψ_1 , то число молей вещества ψ_2 , вступившего в реакцию dn_2 , будет равно:

$$dn_2 = -\frac{v_2}{v_1}dn_1 \quad (\text{III.1.4})$$

(знак «минус» показывает, что изменение числа молей вещества, вступающего в реакцию, отрицательно). Для всех веществ, формулы которых написаны в (III.1.3) слева, справедливо аналогичное условие:

$$dn_k = -\frac{v_k}{v_1}dn_1, \quad (\text{III.1.5})$$

а для веществ, написанных справа,

$$dn_{k'} = +\frac{v_{k'}}{v_1}dn_1 \quad (\text{III.1.6})$$

Поэтому условие химического равновесия (III.1.2) принимает форму:

$$\sum \mu_i dn_i = \sum \mu_i \frac{v_i}{v_1} dn_1 = \frac{dn_1}{v_1} \sum \mu_i v_i = 0$$

Следовательно,

$$\sum \mu_i v_i = 0 \quad (\text{III.1.7})$$

При этом для всех веществ, записанных в (III.1.3) слева, соответствующие v отрицательны, а для веществ, записанных справа, положительны.

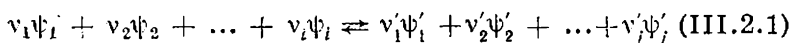
Таким образом, для решения проблемы химического равновесия необходимо вычислить выражение $\sum v_i \mu_i$ и приравнять эту сумму нулю. Очевидно, что для такого вычисления необходимо знать выражения для химических потенциалов μ . В § 14 главы I была дана сводка формул для вычисления химических потенциалов.

§ 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ВЫВОД ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

В элементарном курсе общей химии обычно дается очень простой вывод основного закона химического равновесия — закона действующих масс. Для этого постулируется, что скорость

химической реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ, возведенным в степени, равные стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. При равновесии скорости прямой и обратной реакций должны быть равны. Приравнивая эти скорости, непосредственно получают закон действующих масс.

Однако химические реакции, скорость которых выражается такой простой зависимостью через концентрации, очень редки. В главах VIII и IX будет показано, что эти реакции (так называемые простые, или одностадийные, реакции) являются скорее исключением, чем правилом. Поэтому кинетический вывод закона действующих масс некорректен. Покажем, что уравнение (III.1.7) позволяет непосредственно и строго доказать справедливость этого закона. Для доказательства сначала ограничимся случаем, когда все реагирующие вещества, записанные и слева, и справа в уравнении реакции, являются в условиях реакции идеальными газами. Такие реакции называются идеальными газовыми гомогенными реакциями. Напишем снова уравнение реакции. При этом, чтобы подчеркнуть, что система находится в равновесии, будем вместо знака равенства пользоваться символом \rightleftharpoons . Если же в системе самопроизвольно протекает реакция, например, слева направо, то следует пользоваться символом \rightarrow . Итак,



Применим к этой реакции уравнение (III.1.7), выражающее то, что в системе имеется химическое равновесие:

$$\sum v_i \mu_i = 0 \quad (\text{III.2.2})$$

Так как все компоненты реакции — идеальные газы, то по уравнению (I.14.6)

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i, \quad (\text{III.2.3})$$

где p_i — парциальное давление i -го компонента в смеси. Следовательно,

$$\sum v_i \mu_i = \sum v_i \mu_i^0(T) + \sum v_i RT \ln p_i = \sum v_i \mu_i^0(T) + \sum RT \ln p_i^{v_i} = 0$$

Таким образом,

$$\sum \ln p_i^{v_i} = - \frac{\sum v_i \mu_i^0(T)}{RT} \quad (\text{III.2.4})$$

При постоянной температуре правая часть этого уравнения постоянна. Обозначим ее символом $\ln K_p(T)$. Этот символ подчеркивает, что K_p — константа только при постоянной температуре:

$$\sum \ln p_i^{v_i} = \ln K_p(T) \quad (\text{III.2.5})$$

Так как сумма логарифмов равна логарифму произведения, то

(вспомнив, что значения всех ν' положительны, а всех ν отрицательны) окончательно получим:

$$\frac{p_{\psi_1}^{\nu_1'} p_{\psi_2}^{\nu_2'} \dots p_{\psi_j}^{\nu_j'}}{p_{\psi_1}^{\nu_1} p_{\psi_2}^{\nu_2} \dots p_{\psi_i}^{\nu_i}} = K_p(T) \quad (\text{III.2.6})$$

Эта формула и выражает закон действующих масс. Константа $K_p(T)$ называется константой равновесия. Подстрочный индекс p указывает, что эта константа выражена через парциальные давления.

Вместо парциальных давлений можно пользоваться объемными концентрациями газов c_i , т. е. отношениями n_i/v . Так как газовая смесь идеальна, то

$$c_i = \frac{n_i}{v} = \frac{p_i}{RT} \quad (\text{III.2.7})$$

Подставляя значения p_i из (III.2.7) в (III.2.6), получим:

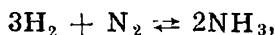
$$\frac{c_{\psi_1}^{\nu_1'} c_{\psi_2}^{\nu_2'} \dots c_{\psi_j}^{\nu_j'}}{c_{\psi_1}^{\nu_1} c_{\psi_2}^{\nu_2} \dots c_{\psi_i}^{\nu_i}} = K_p(T) \cdot (RT)^{\sum \nu} = K_c(T)$$

Таким образом,

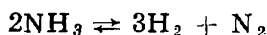
$$K_c(T) = K_p(T) \cdot (RT)^{\sum \nu} \quad (\text{III.2.8})$$

Следует помнить, что в символе $\sum \nu$ по-прежнему значения всех ν для компонентов, записанных слева, отрицательны. Величина $K_c(T)$ также называется константой равновесия. Уравнение (III.2.7) связывает обе константы равновесия K_p и K_c друг с другом.

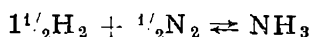
При равновесии правая и левая части уравнения химической реакции равноценны. Одинаково правомерно написать, например:



или



Но для двух этих записей численное значение констант равновесия будет, очевидно, различным. Кроме того, первое из этих химических уравнений можно было бы написать в форме:



И при такой записи численное значение константы равновесия будет иным. Поэтому рекомендуется при всех расчетах, связанных с константами равновесия, записывать, к какой кон-

кретной форме химического уравнения относится эта константа.

Важнейший закон химической термодинамики (III.2.4) доказан пока только для случая идеально газовой гомогенной реакции. Покажем теперь, какую форму он принимает в других случаях.

Пусть все компоненты реакции по-прежнему находятся в одной газовой фазе, но в отличие от предыдущего эта фаза не идеальна. Химический потенциал компонента неидеальной газовой фазы равен [см. (I.14.8)]:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln (\gamma_i p_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln f_i, \quad (\text{III.2.9})$$

где γ_i — коэффициент фугитивности, а f — фугитивность этого компонента. Повторяя весь ход вывода закона действующих масс, используя (III.2.9) вместо (III.2.3), получим:

$$K_p(T) = \frac{f_1^{\nu_1} f_2^{\nu_2} \dots f_i^{\nu_i}}{f_{\nu_1}^{\nu_1} f_{\nu_2}^{\nu_2} \dots f_{\nu_j}^{\nu_j}} = \frac{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots p_i^{\nu_i}}{p_{\nu_1}^{\nu_1} p_{\nu_2}^{\nu_2} \dots p_{\nu_j}^{\nu_j}} \cdot \frac{\gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2} \dots \gamma_i^{\nu_i}}{\gamma_{\nu_1}^{\nu_1} \gamma_{\nu_2}^{\nu_2} \dots \gamma_{\nu_j}^{\nu_j}} \quad (\text{III.2.10})$$

Допустим теперь, что система многофазна, т. е. некоторые реагирующие вещества находятся в газовой фазе, а другие являются твердыми или жидкими телами, не образующими при этом растворов. В газовой фазе находятся их насыщенные пары (для труднолетучих веществ концентрация насыщенного пара может быть ничтожна, но в принципе она не равна нулю). Такие реакции называются гетерогенными. В этом случае при выводе формулы для химических потенциалов твердых и жидких компонентов нужно использовать уравнения (I.14.11) или (I.14.12):

$$\mu^{(г)} = \mu^0(T) + RT \ln p_s \quad \text{или} \quad \mu^{(ж)} = \mu^0(T) + RT \ln f_s,$$

где p_s и f_s — давление и фугитивность насыщенного пара. При постоянной температуре эти величины постоянны.

При выводе закона действующих масс можно записать исходное уравнение (III.2.2) в форме:

$$\sum \nu_i \mu_i = (\sum \nu_k \mu_k)^{\text{газ}} + (\sum \nu_l \mu_l)^{\text{конд}} = 0$$

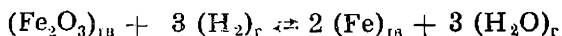
Второе слагаемое при постоянной температуре постоянно. Уравнение (III.2.4) примет в этом случае вид:

$$\left(\sum \ln p_k^{\nu_k} \right)^{\text{газ}} = - \left(\frac{\sum \nu_l \mu_l^0(T)}{RT} \right)^{\text{газ}} - \left(\frac{\sum \nu_l \mu_l^0}{RT} \right)^{\text{конд}}$$

Обозначим теперь всю правую часть этого уравнения символом $\ln K_p(T)$ и тогда окончательно вместо уравнения (III.2.6) получим:

$$\left(\frac{p_{\psi_1}^{v_1'} p_{\psi_2}^{v_2'} \dots p_{\psi_j}^{v_j'}}{p_{\psi_1}^{v_1} p_{\psi_2}^{v_2} \dots p_{\psi_l}^{v_l}} \right) = K_p(T) \quad (\text{III.2.11})$$

Таким образом, закон действующих масс в этом случае имеет тот же вид, что и для гомогенной реакции, но в выражении для константы равновесия должны быть учтены только те компоненты реакции, которые целиком находятся в газовой фазе (т. е. такие, величины концентрации которых не являются постоянными). Концентрации остальных компонентов «спрятаны» в символе $K_p(T)$. Например, найдем константу равновесия для реакции



По (III.2.9.) эта константа равна:

$$K_p(T) = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^3}{P_{\text{H}_2}^3}$$

Наконец, рассмотрим случай, когда реагируют между собой вещества, находящиеся в гомогенном жидком растворе. Ход вывода в этом случае остается неизменным, но для химических потенциалов реагирующих веществ применяется уравнение (I.14.19):

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln (\gamma_i x_i) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln a_i, \quad (\text{III.2.12})$$

(здесь x_i — мольная доля компонента i , a_i — его активность, а γ_i — коэффициент активности). Полностью повторив все рассуждения, рассмотренные при выводе условий равновесия в гомогенной газовой фазе, получим:

$$K_a(T) = \frac{a_{\psi_1}^{v_1'} a_{\psi_2}^{v_2'} \dots a_{\psi_j}^{v_j'}}{a_{\psi_1}^{v_1} a_{\psi_2}^{v_2} \dots a_{\psi_l}^{v_l}} \quad (\text{III.2.13})$$

Если растворы идеальны, то константу равновесия можно выразить через молярные доли. В этом случае возможно еще одно упрощение. Если идеальный раствор разбавлен (очень распространенный случай), то молярная доля x_i пропорциональна его объемной концентрации. В самом деле,

$$x_i = \frac{n_i}{n^0 + \sum n_i}$$

где n^0 — число молей растворителя. В разбавленном растворе $n^0 \gg \sum n_i$ и поэтому

$$x_i \approx \frac{1}{n^0} n_i$$

Введем теперь объемную концентрацию $c_l = \frac{n_l}{V}$. Очевидно, что

$$x_l = \frac{V}{n^0} c_l$$

Подставляя это значение в уравнение для константы равновесия, выраженной через молярные доли, и вводя постоянные множители $\left(\frac{V}{n^0}\right)^{\nu_i}$ в символ K , получим для равновесия в идеальном разбавленном растворе:

$$K_c(T) = \frac{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots c_i^{\nu_i}}{c_{\psi_1}^{\nu_1} c_{\psi_2}^{\nu_2} \dots c_{\psi_j}^{\nu_j}} \quad (\text{III.2.14})$$

Единственный оставшийся нерассмотренным случай — это химическая реакция, протекающая целиком в твердой фазе¹. Такие реакции называются топохимическими. Примерами их могут служить реакции взрыва твердых взрывчатых веществ или реакция превращения белого олова в серое (или наоборот). Легко видеть, что в таких системах химическое равновесие вообще невозможно. При данных условиях устойчиво или начальное, или конечное состояние. Поэтому реакция, раз начавшись, идет до конца.

Таким образом, уравнение (III.2.6), а также уравнения (III.2.10), (III.2.11), (III.2.13) и (III.2.14) позволяют решать проблемы химических равновесий в любой системе. Анализ всех этих уравнений показывает, что, за исключением топохимических реакций, ни одна химическая реакция не идет до конца. Равновесие всегда наступает раньше, чем полностью исчерпывается хотя бы один из реагентов. Это вытекает из того, что константа равновесия никогда не равна ни нулю, ни бесконечности. Поэтому ни одно из p_l (или c_l) не может равняться нулю.

Рассмотрим теперь, как влияют на положение химического равновесия концентрации реагирующих компонентов и общее давление. (Влияние температуры будет рассмотрено в § 4.) Проанализируем уравнение (III.2.6). Правая его часть при постоянной температуре есть величина постоянная, поэтому и левая его часть постоянна. Увеличим в нашей газовой смеси парциальное давление одного из компонентов, записанных в уравнении химической реакции (III.2.1) слева. Знаменатель дроби возрастает. Чтобы вся дробь осталась постоянной, необходимо, чтобы парциальные давления компонентов, записанных справа, возросли, а парциальные давления остальных ком-

¹ Реакции, протекающие на поверхности раздела фаз, будут рассмотрены в главах VIII и IX.

понентов, записанных слева, уменьшились. Но это значит, что равновесие сдвинется вправо. Наоборот, если увеличить парциальное давление одного или нескольких компонентов справа, то равновесие сдвинется влево. Так же можно сдвигать положение химического равновесия, выводя из газовой смеси те или иные компоненты. Этот прием хорошо известен и широко используется в химической практике.

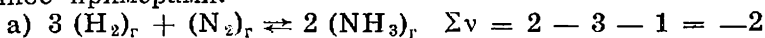
Как же влияет общее давление газовой смеси на положение равновесия? Для ответа на этот вопрос выразим уравнение (III.2.6) через молярные доли. Если общее давление газовой фазы равно P , то молярная доля i -го компонента x_i равна:

$$x_i = p_i/P \text{ или } p_i = x_i P \quad (\text{III.2.15})$$

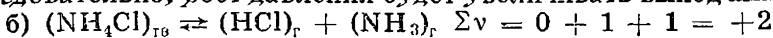
Из (III.2.6) и (III.2.15) имеем:

$$K_p(T) = \frac{x_{\psi_1}^{\nu_1} x_{\psi_2}^{\nu_2} \dots x_{\psi_j}^{\nu_j}}{x_{\psi_1}^{\lambda_1} x_{\psi_2}^{\lambda_2} \dots x_{\psi_i}^{\lambda_i}} P^{\Sigma \nu} \quad (\text{III.2.16})$$

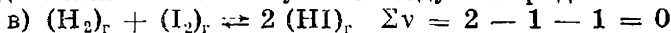
Это уравнение показывает, что влияние общего давления на положение равновесия определяется знаком величины $\Sigma \nu$. Если $\Sigma \nu > 0$, то рост P будет вызывать уменьшение x_{ψ_k} и увеличение x_{ψ_k} , т. е. равновесие будет сдвигаться влево; при $\Sigma \nu < 0$, наоборот, равновесие будет сдвигаться вправо; наконец, при $\Sigma \nu = 0$ изменение общего давления не будет влиять на положение равновесия. Напомним, что при вычислении $\Sigma \nu$ надо учитывать только газообразные компоненты реакции. Поясним сказанное примерами:



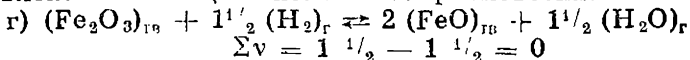
Следовательно, рост давления будет увеличивать выход аммиака.



Рост давления способствует выходу хлорида аммония.



Давление не смещает положения равновесия.



Давление не смещает положения равновесия.

Рассмотренные здесь вопросы влияния концентраций реагирующих веществ и общего давления на положение химического равновесия суть частные случаи применения так называемого принципа Ле Шателье — Брауна. Согласно этому принципу при воздействии на равновесную систему любого внешнего фактора равновесие в системе смещается в таком направлении, чтобы уменьшить воздействие этого фактора.

§ 3. УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

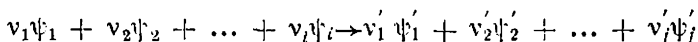
В предыдущем параграфе с самого начала предполагалось, что концентрации всех реагирующих веществ соответствуют положению равновесия при данных условиях; отсюда были выведены уравнения, связывающие между собой эти равновесные концентрации. Очевидно, однако, что исходная смесь веществ может не соответствовать положению равновесия. В этом случае в системе должна происходить самопроизвольная реакция, приводящая систему к равновесию.

Если рассматривать систему, находящуюся в изобарно-изотермических условиях, то критерием направления самопроизвольного процесса в ней будет [см. (I.13.17)] $\Delta G < 0$, т. е. энергия Гиббса системы должна в ходе самопроизвольной реакции уменьшаться до тех пор, пока величина G не достигнет минимального значения, соответствующего равновесию. В § 13 главы I было показано (I.13.28), что условие $\Delta G < 0$ эквивалентно условию:

$$\sum \mu_i dn_i < 0 \quad (\text{III.3.1})$$

В соответствии с этим найдем изменение энергии Гиббса при переходе неравновесной системы в равновесную.

Запишем исходное уравнение химической реакции в той же форме, что и в предыдущем параграфе с заменой символа \rightleftharpoons (равновесие) на символ \rightarrow (самопроизвольная реакция, текущая слева направо):



Найдем теперь изменение энергии Гиббса в процессе, при котором в реакцию вступает v_1 молей вещества ψ_1 (и следовательно, v_2 вещества ψ_2 и т. д.).

По уравнению (I.13.14)

$$dG = -SdT + vdp + \sum \mu_i dn_i$$

Реакция протекает в изобарно-изотермических условиях; величины dn_i по предположению равны соответствующим v_i . Следовательно,

$$\Delta G = \sum \mu_i v_i \quad (\text{III.3.2})$$

При дальнейшем выводе будем обозначать все равновесные парциальные давления, как и раньше, символами p_i , а неравновесные — символами P_i . Поэтому значения химических потенциалов запишем в форме¹:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln P_i$$

Поэтому

¹ Здесь дается вывод формулы для ΔG в случае гомогенной идеальной газовой реакции. Легко обобщить полученный результат на любой случай.

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i^0(T) + RT \sum \ln P_i^{v_i}$$

Но в предыдущем параграфе было показано (III.2.5), что

$$-\frac{\sum v_i \mu_i^0(T)}{RT} = \ln K_p(T)$$

Следовательно,

$$\Delta G = -RT \ln K_p(T) + RT \ln \frac{P_1^{v_1} P_2^{v_2} \dots P_j^{v_j}}{P_{\psi_1}^{v_{\psi_1}} P_{\psi_2}^{v_{\psi_2}} \dots P_{\psi_i}^{v_{\psi_i}}} \quad (\text{III.3.3})$$

Важнейшее уравнение (III.3.3) было впервые выведено Я. Вант-Гоффом. Оно называется уравнением изотермы реакции. Основное значение этого уравнения заключается в следующем.

Пусть нам известны значение K_p для данной температуры и произвольные парциальные давления всех компонентов реакции P_k в исходной неравновесной смеси. Найдя в этом случае численное значение правой части уравнения (III.3.3), можно тем самым найти значение ΔG . Если при этом окажется, что ΔG отрицательно, то это указывает, что в данных условиях в системе действительно пойдет самопроизвольная реакция слева направо. Если вычисленное ΔG будет положительно, то реакция будет протекать справа налево. Наконец, если ΔG будет равно нулю, то это означает, что исходная смесь была равновесной. В этой смеси $\Delta G = 0$, т. е. G минимально, и никакие реакции не идут.

Вычисленное значение ΔG называется химическим сродством. Чем дальше от равновесия находится система, тем больше по абсолютной величине будет отрицательное значение химического сродства. При равновесии оно равно нулю.

Как и раньше, целесообразно ввести представление о стандартных условиях (давлении и температуре). Стандартизируем сначала только давления. Примем произвольно за стандартные значения парциальных давлений давление, равное одной единице, принятой в СИ: $P_k = 1$ Па. В этом случае второй член в правой части уравнения (III.3.3) будет равен нулю. Соответствующее значение химического сродства называется стандартным сродством (или стандартным изменением энергии Гиббса) и обозначается символом ΔG_T^0 :

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p(T) \quad (\text{III.3.4})$$

Это уравнение связывает константу равновесия реакции со стандартным сродством. Но это последнее есть изменение функции состояния, и поэтому оно не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы. Поэтому, если при любой постоянной температуре между дан-

НЫМ начальным состоянием реагирующих веществ и данным конечным состоянием возможны различные пути перехода, сумма величин ΔG_T по всем путям будет одинакова. Это дает возможность определять ΔG_T^0 (и соответствующую константу K_p) для одной реакции, если известны значения ΔG_T^0 для других реакций. Например, если в начальном состоянии система состоит из 1 моль графита и 1 моль газообразного кислорода ($T = 298 \text{ K}$; $p = 1 \text{ Па}$), а в конечном состоянии 1 моль CO_2 при тех же условиях, то этот переход можно осуществить двумя путями:

1. а) $(\text{C})_{\text{графит}} + \frac{1}{2} (\text{O}_2)_g \rightarrow (\text{CO})_g$; $(\Delta G_T^0)_a = -137,3 \text{ кДж}$
 б) $(\text{CO})_g + \frac{1}{2} (\text{O}_2)_g \rightarrow (\text{CO}_2)_g$; $(\Delta G_T^0)_b = -394,6 \text{ кДж}$
2. $(\text{C})_{\text{графит}} + (\text{O}_2)_g \rightarrow (\text{CO}_2)_g$; $(\Delta G_T^0)_2 = ?$

Суммарное изменение ΔG_T по первому пути

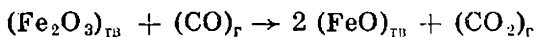
$$(\Delta G_T^0)_1 = (\Delta G_T^0)_a + (\Delta G_T^0)_b,$$

очевидно, равно искомой величине $(\Delta G_T^0)_2$ для реакции непосредственного окисления графита до оксида углерода (IV):

$$(\Delta G_T^0)_2 = (\Delta G_T^0)_1, \text{ или } (\Delta G_T^0)_b = (\Delta G_T^0)_2 - (\Delta G_T^0)_a = -257,3 \text{ кДж}$$

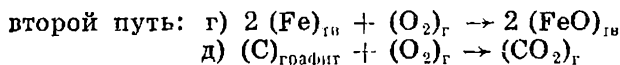
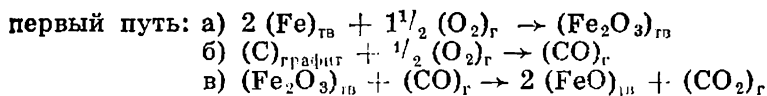
Стандартизируем теперь не только давление, но и температуру. В качестве стандартной температуры вновь выберем $T = 298 \text{ K}$. Покажем, как для любой реакции можно найти значение ΔG_{298}^0 и, следовательно, по уравнению (III.3.4) константу равновесия при этой стандартной температуре.

Рассмотрим так же, как в § 17 главы I, реакции образования 1 моль химического соединения из простых веществ, устойчивых при данной температуре. Для множества таких реакций были измерены или вычислены значения ΔG_{298}^0 , т. е. стандартные изменения энергий Гиббса образования. Эти значения помещены в тех же таблицах, которые были рассмотрены в § 17¹. Покажем теперь, как при помощи таблиц найти константу равновесия при стандартной температуре, например, для реакции



Пусть в начальном состоянии система состоит из 2 моль железа, 1 моль графита и 2 моль кислорода при $T = 298 \text{ K}$ и $p = 1 \text{ Па}$. В конечном состоянии в системе присутствуют 2 моль оксида железа (II) и 1 моль оксида углерода (IV): $T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ Па}$. Переход из начального состояния в конечное проводим двумя путями:

¹ При составлении этих таблиц было принято считать стандартное давление равным не 1 Па, а 0,1 МПа (1 атм). Легко видеть, однако, что если для всех P_i и P_i перейти к другой единице давления, то численное значение ΔG^0 не изменится.



Так как ΔG есть изменение функции состояния, то суммарное изменение ΔG_{298} по первому пути равно суммарному изменению ΔG_{298} по второму пути; но для реакций (а), (б), (г) и (д) величины ΔG_{298}^0 — это стандартные свободные энтальпии образования Fe_2O_3 , CO , FeO и CO_2 . Эти величины табулированы. Выпишем их: $(\Delta G_{298}^0)_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = -177,1$ ккал/моль; $(\Delta G_{298}^0)_{\text{CO}} = -32,80$ ккал/моль; $(\Delta G_{298}^0)_{\text{FeO}} = -61,4$ ккал/моль и $(\Delta G_{298}^0)_{\text{CO}_2} = -94,26$ ккал/моль. Для реакции (в) стандартное изменение свободной энтальпии есть искомая величина $(\Delta G_{298}^0)_x$. Имеем:

$$(\Delta G_{298}^0)_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + (\Delta G_{298}^0)_{\text{CO}} + (\Delta G_{298}^0)_x = 2(\Delta G_{298}^0)_{\text{FeO}} + (\Delta G_{298}^0)_{\text{CO}_2}$$

Отсюда

$$(\Delta G_{298}^0)_x = 2(\Delta G_{298}^0)_{\text{FeO}} + (\Delta G_{298}^0)_{\text{CO}_2} - (\Delta G_{298}^0)_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - (\Delta G_{298}^0)_{\text{CO}} = -39,96 \text{ ккал} = -167,30 \text{ кДж}$$

Следовательно,

$$K_p(298) = e^{-\frac{(\Delta G_{298}^0)_x}{RT}} = 2,12 \cdot 10^{29}$$

Очень высокое численное значение константы равновесия показывает, что в этих условиях реакция практически идет до конца.

Обобщение полученного результата показывает, что стандартное изменение энергии Гиббса для любой реакции ΔG_{298}^0 равно алгебраической сумме стандартных энергий Гиббса образования всех компонентов реакций, умноженных на их стехиометрические коэффициенты:

$$\Delta G_{298}^0 = \sum \nu_i (\Delta G_{298}^0)_i \quad (\text{III.3.5})$$

Для компонентов, записанных слева, величины ν_i отрицательны.

Остается только решить вопрос о пересчете стандартных энергий Гиббса реакций (и, следовательно, констант равновесия) на другие, нестандартные температуры.

§ 4. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. УРАВНЕНИЕ ИЗОБАРЫ И ИЗОХОРЫ РЕАКЦИИ

Влияние температуры на химическое равновесие легко рассчитать, исходя из уравнения (III.3.4):

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G_T^0}{RT} \quad (\text{III.4.1})$$

Для этого достаточно продифференцировать это уравнение по температуре при постоянном давлении и воспользоваться уравнением Гиббса — Гельмгольца (I.13.23):

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(- \frac{\Delta G_T^0}{RT} \right) \right]_p = \frac{\Delta G - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p}{RT^2} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{III.4.2})$$

Это дифференциальное уравнение носит название уравнения изобары реакции.

Аналогичное уравнение легко получить для реакций, текущих при постоянном объеме. Для этого надо подставить в уравнение изобары реакции полученные ранее значения:

$$K_p = K_c (RT)^{\sum \nu} \quad \text{и} \quad \Delta H = \Delta U + \sum \nu \cdot RT$$

Следовательно,

$$\left. \begin{aligned} \frac{d \ln K_p}{dT} &= \frac{d \ln K_c}{dT} + \sum \nu \frac{d \ln RT}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT} + \frac{\sum \nu}{T} \\ \frac{d \ln K_p}{dT} &= \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{\Delta U + \sum \nu \cdot RT}{RT^2} = \frac{\Delta U}{RT^2} + \frac{\sum \nu}{T} \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.4.3})$$

Вычитание одного из этих уравнений из другого дает:

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_v = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(- \frac{\Delta A}{RT} \right) \right]_v = \frac{\Delta A - T \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_v}{RT^2} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (\text{III.4.4})$$

Это уравнение называется уравнением изохоры реакции.

Для вычисления констант равновесия при любой температуре надо интегрировать уравнения изобары или изохоры реакции. Однако качественно влияние температуры на положение химического равновесия вытекает непосредственно из дифференциальных уравнений (III.4.2) или (III.4.4). В самом деле, рассмотрим сначала химическое равновесие, в котором реакция, текущая слева направо, есть реакция эндотермическая. Для такой реакции $\Delta H > 0$, поэтому вся правая часть уравнения (III.4.2) также положительна. Следовательно, положительна и левая часть. Это значит, что с ростом температуры, когда $dT > 0$, $\ln K_p$ также растет. Рост K_p показывает, что равновесие сдвигается вправо. Таким образом, для всех реакций рост температуры сдвигает равновесие в эндотермическую сторону. Наоборот, при понижении температуры равновесие сдвигается в экзотермическом направлении.

▼ Интегрирование дифференциальных уравнений (III.4.2) и (III.4.4) будет проведено только для одного случая — для уравнения изобары реакции. По аналогии сделать это можно и для изохоры реакции. Итак,

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT,$$

или

$$(\ln K_p)_{T_2} - (\ln K_p)_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (\text{III.4.5})$$

Вычисление интеграла в (III.4.5) в зависимости от требуемой точности проводится различно. В первом приближении можно считать, что ΔH не зависит от температуры. Лучшее приближение получается при учете зависимости ΔH от температуры в предположении, что теплоемкости всех компонентов не зависят от температуры. Наконец, при точном расчете считается, что не только ΔH , но и все теплоемкости зависят от температуры.

1. Первое приближение: $\Delta H = \text{const}$. В этом случае из (III.4.5) следует:

$$(\ln K_p)_T - (\ln K_p)_{T_0} = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H}{RT^2} dT = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (\text{III.4.6})$$

2. Второе приближение: ΔH зависит от температуры, но все c_{pi} не зависят от температуры. В этом случае по (II.4.10)

$$(\Delta H)_T - (\Delta H)_{T_0} = \int_{T_0}^T \sum (v_i c_{pi}) dT = \sum v_i c_{pi} (T - T_0)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} (\ln K_p)_T - (\ln K_p)_{T_0} &= \int_{T_0}^T \frac{(\Delta H)_T}{RT^2} dT = \int_{T_0}^T \frac{(\Delta H)_{T_0} + \sum v_i c_{pi} (T - T_0)}{RT^2} \cdot dT = \\ &= \frac{(\Delta H)_{T_0}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\sum v_i c_{pi}}{R} \int_{T_0}^T \frac{T - T_0}{T^2} dT = \\ &= \frac{(\Delta H)_{T_0}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\sum v_i c_{pi}}{R} \left[\ln \frac{T}{T_0} - T_0 \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (\text{III.4.7}) \end{aligned}$$

3. Третье приближение: ΔH зависит от температуры; все c_{pi} тоже зависят от температуры [по уравнениям (I.7.25а) и (I.7.25б)]. Вывод формулы в этом случае несколько громоздок, но элементарно прост.

Преобразуем сначала уравнение (II.4.13):

$$\begin{aligned} (\Delta H)_T - (\Delta H)_{T_0} &= \left(\sum v_i a_{0i} \right) T + \frac{\sum v_i a_{1i}}{2} T^2 + \frac{\sum v_i a_{2i}}{3} T^3 - \\ &- \left(\sum v_i a_{-2i} \right) \frac{1}{T} - \left(\sum v_i a_{0i} \right) T_0 - \frac{\sum v_i a_{1i}}{2} T_0^2 - \\ &- \frac{\sum v_i a_{2i}}{3} T_0^3 + \left(\sum v_i a_{-2i} \right) \frac{1}{T_0} \end{aligned}$$

Обозначив постоянную величину

$$(\Delta H)_{T_0} = \left(\sum v_i a_{0i} \right) T_0 - \frac{\sum v_i a_{1i}}{2} T_0^2 - \frac{\sum v_i a_{2i}}{3} T_0^3 + \left(\sum v_i a_{-2i} \right) \frac{1}{T_0}$$

символом H_0 , подставим значение $(\Delta H)_T$ в уравнение (III.4.2):

$$\begin{aligned} (\ln K_p)_T - (\ln K_p)_{T_0} &= \int_{T_0}^T \frac{(\Delta H)_T}{RT^2} dT = \\ &= \int_{T_0}^T \frac{H_0 + \left(\sum v_i a_{0i} \right) T + \left(\frac{1}{2} \sum v_i a_{1i} \right) T^2 + \left(\frac{1}{3} \sum v_i a_{2i} \right) T^3 - \left(\sum v_i a_{-2i} \right) \frac{1}{T}}{RT^2} dT = \\ &= \frac{H_0}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\sum v_i a_{0i}}{R} \ln \frac{T}{T_0} + \frac{\sum v_i a_{1i}}{2R} (T - T_0) + \\ &+ \frac{\sum v_i a_{2i}}{3R} (T^2 - T_0^2) - \frac{\sum v_i a_{-2i}}{2R} \left(\frac{1}{T_0^2} - \frac{1}{T^2} \right) \quad (\text{III.4.8}) \end{aligned}$$

Таким образом, при помощи одного из уравнений (III.4.6), (III.4.7) или (III.4.8) можно вычислить константу равновесия K_p при любой температуре, если известно ее значение при какой-нибудь другой исходной температуре. Для этого расчета надо дополнительно знать значение энтальпии реакции при этой исходной температуре (оно необходимо для вычисления H_0) и коэффициенты a_0 , a_1 , a_2 и a_{-2} , входящие в формулы для теплоемкости.

Если (как и раньше) выбирать в качестве исходной температуры стандартное значение 298 К, то, как было показано, задача полностью разрешима при помощи таблиц. Действительно, расчет стандартной энтальпии реакции ΔH_{298}^0 при помощи таблиц проводится по формуле (II.3.1), расчет стандартной энергии Гиббса — по формуле (III.3.5). Значения всех коэффициентов a обычно также приведены в этих таблицах. ▲

§ 5. ТЕПЛОВАЯ ТЕОРЕМА НЕРНСТА. ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. АБСОЛЮТНЫЕ ЭНТРОПИИ

В предыдущем параграфе было показано, что для вычисления важнейшей термодинамической характеристики любой химической реакции — константы равновесия при любой температуре необходимо знать ее значение при какой-нибудь другой температуре, например стандартной. Казалось бы, что рассмотренные справочные таблицы содержат всю требуемую информацию, и поэтому никакой иной подход к решению задачи о константах равновесия не требуется. Не следует, однако, забывать, что

составление, уточнение и пополнение этих таблиц требует проведения очень большого объема трудоемких и весьма прецизионных опытов. Поэтому перед теоретической химией давно уже возникла идея о возможности расчета константы равновесия химической реакции без ее экспериментального определения при какой-то стандартной температуре.

Первая попытка решения подобной задачи была сделана еще в XIX в. Известные термохимики того времени М. Бертло и Н. Томсен сформулировали правило, которое могло бы привести к решению этой задачи. Это правило, получившее название принципа Бертло, гласит: из всех реакций, мыслимых в данной системе, реально протекает та, которая связана с наибольшим выделением теплоты.

Легко видеть, что в общем виде принцип Бертло, безусловно, неверен. В самом деле, ведь он просто запрещает эндотермические реакции. Однако наблюдения приводят к выводу, что по крайней мере в обычных условиях экзотермические реакции несравненно более распространены. Поэтому естественно попытаться найти «рациональное зерно» принципа Бертло. Термодинамика сразу указывает путь к этому.

Критерием направления самопроизвольного процесса в изобарно-изотермических условиях является не величина энтальпии (теплового эффекта) ΔH , а знак и величина энергии Гиббса ΔG . Эти две величины связаны уравнением

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (\text{III.5.1})$$

Если член $T\Delta S$ сравнительно мал, то $\Delta H \approx \Delta G$, а это значит, что при низких температурах (если ΔS при таких температурах не возрастает и не стремится к бесконечности при стремлении температуры к нулю) действительно, как этого требует принцип Бертло, тепловой эффект имеет приблизительно ту же величину и тот же знак, что и энергия Гиббса, т. е. также может служить критерием самопроизвольных процессов. По-видимому, при «обычных» температурах член $T\Delta S$ действительно невелик.

Изложенные соображения привели В. Нернста к выводу о необходимости изучения вопроса о ходе величины ΔS при изменении температуры, в частности, при низких температурах. Обширные экспериментальные исследования показали, что во всех изученных случаях член $T\Delta S$ с понижением температуры уменьшается. Фактически при этом измерялись теплоемкости c_p при низких температурах, а значение ΔS вычислялось. Оказалось, что для всех веществ теплоемкости уменьшаются с понижением температуры (см. § 7 главы I). Поэтому представляется естественным, что при $T = 0\text{K}$ член $T\Delta S$ также равен нулю, а следовательно, $\Delta H = \Delta G$ (при абсолютном нуле принцип Бертло строго верен). Если графически представить зависимости $\Delta H = \varphi(T)$ и $\Delta G = \psi(T)$, то обе кривые должны начинаться при $T = 0$ в одной точке. Это, однако, не дает возможности опреде-

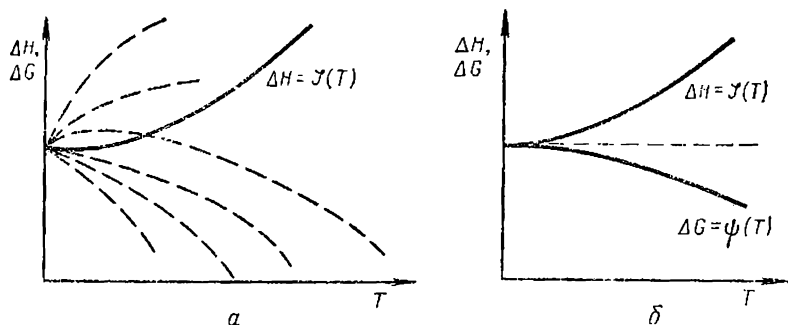


Рис. 6. Кривые $H = \varphi(T)$ и $\Delta G = \psi(T)$ в области низких температур на основании: двух первых законов термодинамики (а), тепловой теоремы Нернста (б).

лить ход кривой $\Delta G = \psi(T)$. На рисунке б, а показаны сплошной линией экспериментальная кривая $\Delta H = \varphi(T)$ и пунктиром возможные кривые $\Delta G = \psi(T)$. Все пунктирные кривые проходят через одну точку при $T = 0$, но истинный ход этой кривой неизвестен. А ведь проблема химического равновесия может быть разрешена только в том случае, если ход этой кривой будет определен.

Тщательный анализ показал, что первое и второе начало термодинамики не позволяют решить этой задачи. Необходимо привлечь какое-то дополнительное условие, не вытекающее из двух основных законов термодинамики. В. Нернст предположил, что такое дополнительное условие состоит в том, что две кривые $\Delta H = \varphi(T)$ и $\Delta G = \psi(T)$ не только имеют общую точку при $T = 0$, но имеют в этой точке и общую касательную:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (\text{III.5.2})$$

Легко показать, что если принять как постулат уравнение (III.5.2), то из него следует:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_{T=0} = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{T=0} = 0, \quad (\text{III.5.3})$$

т. е. общая касательная к двум кривым параллельна оси температур

▼ В самом деле, по уравнению Гиббса — Гельмгольца (I.12.28)

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \quad (\text{III.5.4})$$

Так как при $T = 0$ ΔG равно ΔH , то $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{T=0} = \frac{0}{0}$, т. е. неопределенность. По правилу Лопиталя для раскрытия неопре-

деленности нужно продифференцировать числитель и знаменатель в (III.5.4) и найти предел полученного выражения. С учетом предположения В. Нернста (III.5.2) это дает:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{T=0} = \frac{\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{T=0} - \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_{T=0}}{\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_{T=0}} \quad (\text{III.5.5})$$

Таким образом, из всех мыслимых кривых $\Delta G = \psi(T)$ истинная кривая имеет общую горизонтальную касательную с кривой $\Delta H = \varphi(T)$, как это показано на рисунке 6, б. Отсюда вытекают важнейшие следствия.

По закону Кирхгофа (II.4.4) производная $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$ равна разности суммарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных реагентов. Следовательно,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta c_p = 0 \quad (\text{III.5.6})$$

В дальнейшем было показано, что не только разности суммарных теплоемкостей, но и теплоемкость каждого вещества при $T \rightarrow 0$ стремится к нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_p = 0 \quad (\text{III.5.7})$$

По уравнению Гиббса — Гельмгольца $\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$, поэтому

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad (\text{III.5.8})$$

Из уравнения (III.5.8), следовательно, вытекает, что в любом химическом процессе при абсолютном нуле энтропия не изменяется.

Все изложенное, как уже было подчеркнуто, логически не вытекает из первого и второго начала термодинамики, а требует некоторого дополнительного постулата. Таким является уравнение (III.5.2) [или уравнения (III.5.7) и (III.5.8)]. Этот постулат получил название теплового закона (или тепловой теоремы) Нернста.

Можно показать, что тепловой закон Нернста дает возможность решить задачу, сформулированную в начале этого параграфа, о вычислении константы равновесия любой реакции при любой температуре без экспериментального определения этой константы при стандартной температуре. Однако решение этой задачи возможно в более простой форме, если ввести представление о так называемых абсолютных энтропиях.

В 1912 г. М. Планк предложил новую формулировку того дополнительного постулата, который вместе с первым и вторым началом термодинамики позволяет полностью решить пробле-

му химических равновесий. Этот постулат получил название третьего начала термодинамики или постулата Планка.

Постулат Планка формулируется следующим образом: энтропия любого индивидуального вещества в состоянии идеального кристалла при абсолютном нуле равна нулю:

$$S_0 = 0 \quad (\text{III.5.9})$$

Строго говоря, оговорка «в состоянии идеального кристалла» не необходима, так как при абсолютном нуле только это состояние устойчиво.

В рамках строгой термодинамики постулат Планка является отдельным утверждением, не вытекающим из двух первых начал термодинамики, однако в рамках молекулярно-статистических представлений его можно понять как следствие формулы Больцмана (I.11.1), связывающей энтропию с термодинамической вероятностью. Действительно, если энтропия S равна:

$$S = k \ln w, \quad (\text{III.5.10})$$

то определение ее численного значения сводится к подсчету числа микросостояний, реализующих данное макросостояние. Если данное тело является чистым веществом в форме идеального кристалла, то при абсолютном нуле во всех узлах кристаллической решетки находятся одинаковые и притом неподвижные частицы. Наблюдается идеальный молекулярный порядок, т. е. данное макросостояние реализуется одним-единственным микросостоянием. Но если $w = 1$, то

$$S_0 = k \ln 1 = 0 \quad (\text{III.5.11})$$

С самого начала, когда было введено понятие энтропии, было показано, что в любой задаче определяют не S , а $\Delta S = S_2 - S_1$. Но если привлечь постулат Планка (III.5.9) и принять, что $S_1 = S_0$, то

$$\Delta S = S_2 - S_1 = S_2 - 0 = S_2 \quad (\text{III.5.12})$$

Таким образом, в этом случае можно определять не только изменение энтропии, но и саму энтропию. Поэтому энтропия, отсчитываемая в соответствии с постулатом Планка от уровня энтропии при абсолютном нуле, получила название «абсолютная энтропия». Однако это название несколько условно. В (III.5.11) не были учтены, например, возможные различия в изотопическом составе тел, а ведь если учесть это, то в узлах решетки могут быть по-разному размещены частицы различных изотопов. Другими словами, это приведет к тому, что число микросостояний уже не будет равно единице.

Значение абсолютной энтропии какого-либо вещества при произвольной температуре T легко может быть вычислено. Покажем это на примере. Для этого напомним две формулы

§ 10 главы I. Изменение энтропии при нагревании тела от температуры T_1 до T_2 при $p = \text{const}$ равно:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} c_p d \ln T$$

Изменение энтропии при изотермическом сообщении телу теплоты Q равно:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

При помощи этих двух формул вычислим теперь в качестве примера абсолютную энтропию 1 моль этилена при $T = 298$ К и давлении $p = 0,1$ МПа. В исходном состоянии (при абсолютном нуле) этилен находится в состоянии идеального кристалла. Нагреваем его до температуры его плавления, т. е. до 103,9 К. Затем изотермически сообщаем ему теплоту до полного плавления. После этого нагреваем жидкий этилен до температуры кипения 169,4 К. При этой температуре переводим этилен в состояние газа (при $p = 0,1$ МПа) и, наконец, нагреваем газообразный этилен до температуры 298 К. Подсчитаем изменение энтропии в каждом из этих процессов. Для этого надо знать теплоемкости твердого, жидкого и газообразного этилена, а также теплоты его плавления ($\Delta H_{\text{пл}} = 3393$ Дж/моль) и испарения ($\Delta H_{\text{исп}} = 13\,553$ Дж/моль). Теплоемкости твердого этилена измерены, только начиная с ~ 15 К. Поэтому для первого процесса разделим температурный интервал на два интервала: от 0 до 15 и от 15 до 103,9 К. В соответствии с (III.5.12) пишем не ΔS , а S :

$$S = \int_0^{15} \frac{(c_p)_{\text{тв}}}{T} dT + \int_{15}^{103,9} \frac{(c_p)_{\text{тв}}}{T} dT + \frac{3393}{103,9} + \int_{103,9}^{169,4} \frac{(c_p)_{\text{ж}}}{T} dT + \frac{13553}{169,4} + \int_{169,4}^{298} \frac{(c_p)_{\text{г}}}{T} dT$$

Первый интеграл находят графическим интегрированием (т. е. нахождением площади под кривой) экстраполированной к $T = 0$ экспериментальной кривой $\frac{c_p}{T} = \xi(T)$; остальные члены вычисляют (или также находят графическим интегрированием). В результате находят $S = 218,51$ Дж/моль · К.

К этому примеру надо добавить два уточнения. Во-первых, если данное вещество существует в нескольких кристаллических формах, то надо дополнительно учесть изменение энтропии при фазовом переходе — перекристаллизации. Во-вторых, газовая фаза может оказаться неидеальной. Это потребует не-

которого уточнения в вычислении последнего члена в расчетном уравнении.

Так как в рассмотренном примере произвольно были выбраны давление и температура, принятые нами ранее в качестве стандартных ($p = 0,1$ МПа; $T = 298$ К), то найденное значение абсолютной энтропии называется стандартной абсолютной энтропией и обозначается символом S_{298}^0 . Такие вычисления проведены для очень многих веществ, и найденные значения помещены в те же таблицы, в которых были собраны значения стандартных энтальпий образования ΔH_{298}^0 , стандартных энергий Гиббса образования ΔG_{298}^0 и коэффициентов, входящих в выражения для теплоемкостей.

Покажем теперь, как найти константу равновесия любой химической реакции при 298 К с использованием стандартных абсолютных энтропий. Для стандартных условий основное уравнение термодинамики может быть записано для данного компонента реакции в форме:

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta G_{298}^0 + 298S_{298}^0, \quad (\text{III.5.13})$$

или

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298S_{298}^0 \quad (\text{III.5.14})$$

Написав это для каждого компонента реакции, умножим каждое уравнение на его стехиометрический коэффициент (для веществ, записанных слева, коэффициенты отрицательны) и, сложив все эти уравнения, получим:

$$\sum (\Delta G_{298}^0)_i = \sum (\Delta H_{298}^0)_i - 298 \sum (S_{298}^0)_i \quad (\text{III.5.15})$$

Константа равновесия данной реакции в стандартных условиях равна:

$$\ln K_p = - \frac{\sum (\Delta G_{298}^0)_i}{298R} \quad (\text{III.5.16})$$

Остается пересчитать константу равновесия на нестандартные условия. Это было подробно рассмотрено в предыдущем параграфе.

Таким образом, одна из важнейших задач теоретической химии — вычисление констант равновесий любой реакции при любых условиях — полностью решена на основе только термических свойств веществ, а именно стандартных энтальпий образования, стандартных энтропий и температурных зависимостей теплоемкостей.

Глава IV. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

§ 1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ. ПРАВИЛО ФАЗ

Фазовыми равновесиями называются равновесия, которые устанавливаются между отдельными фазами при физических процессах перехода веществ из одной фазы в другую. К числу таких переходов относятся плавление и кристаллизация индивидуальных веществ, кристаллизация веществ из растворов, испарение и сублимация, конденсация газообразных веществ, аллотропические превращения веществ, превращение ферромагнетика в парамагнетик и др.

Фазовые равновесия определяются соотношением термодинамических параметров (концентрации, температура, давление, напряженность магнитного поля, напряженность электрического поля) и описываются основным уравнением, предложенным Р. Клаузиусом (а до него — Б. Клапейроном), и формулой, выведенной в 1876 г. Дж. Гиббсом и получившей название правила фаз. Эта формула связывает число так называемых термодинамических степеней свободы (в дальнейшем будет применяться более короткий термин «степень свободы»), число независимых компонентов и число фаз системы. Фазой называется однородная часть системы (или совокупность гомогенных частей системы любого макроскопического объема), обладающая одинаковыми интенсивными свойствами и отделенная от других частей системы поверхностью раздела. Например, система из насыщенного раствора хлорида калия и монокристалла хлорида калия состоит из двух фаз. Если вместо монокристалла в системе будет порошок кристалликов хлорида калия, то все эти кристаллики вместе составят одну фазу, так как они представляют собой совокупность частей системы, одинаковых по всем интенсивным свойствам.

При фазовых переходах происходит выравнивание химических потенциалов (см. § 14 главы I), например, если химический потенциал компонента в растворе выше, чем его химический потенциал в паре, то будет происходить испарение этого компонента из жидкого раствора, пока химические потенциалы не сравняются. В результате пар станет насыщенным, и в системе установится равновесие. Число фаз в системе будем обозначать символом Φ .

Числом независимых компонентов K называется наименьшее число индивидуальных веществ в системе, достаточное для образования всех фаз данной системы. Из этого определения следует, что понятие «независимый компонент» не тождественно с понятием «индивидуальное вещество», число независимых компонентов может и совпадать, и не совпадать с числом инди-

видуальных веществ. Например, в трехфазной системе кристаллы сахара + насыщенный водный раствор сахара + водяной пар имеется два индивидуальных вещества — вода и сахар и два независимых компонента (одна фаза — сахар, вторая — сахар + вода, третья — вода). В системе, состоящей из трех индивидуальных веществ CaO , CaCO_3 , CO_2 , число независимых компонентов равно не трем, а только двум (безразлично, каким именно). В самом деле, выберем в качестве независимых компонентов CaO и CO_2 , тогда первая фаза образована из CaO , вторая — из CaO и CO_2 , которые в результате реакции дают CaCO_3 , третья фаза — CO_2 .

Система, состоящая из NH_4Cl и смеси $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ в эквимолярных количествах, состоит из трех индивидуальных веществ, но только одного независимого компонента — NH_4Cl , достаточного для образования всех фаз данной системы (твердой фазы NH_4Cl и газообразной, получаемой термическим разложением $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$).

Таким образом, число независимых компонентов K равно числу индивидуальных веществ минус число уравнений (включая химические уравнения), связывающих эти вещества. В первом примере $K = 2 - 0 = 2$; во втором $K = 3 - 1 = 2$; в третьем $K = 3 - 2 = 1$ (здесь вторым уравнением является условие: $[\text{NH}_3] = [\text{HCl}]$).

Число степеней свободы f системы, или, иначе, вариантность системы, — это число независимых термодинамических параметров (давление, температура, напряженности магнитного и электрического полей и др.), описывающих состояние системы, которые можно произвольно менять в некоторых пределах без изменения числа фаз. Например, в системе, состоящей из жидкой воды и водяного пара при определенных p и T , две фазы. Можно произвольно изменить температуру T , при этом изменится p , произойдет некоторое перераспределение вещества между фазами, но число фаз (две!) не изменится. Системы, у которых число степеней равно нулю, единице, двум, трем и т. д., называются соответственно безвариантными (инвариантными), одновариантными (моновариантными), двухвариантными (бивариантными), тривариантными и т. д.

Известно, что если n параметров связаны N уравнениями, а система для полного описания требует n параметров, то можно произвольно (в некоторых пределах) выбрать значения для f параметров, где $f = n - N$, а значения остальных параметров определяются системой N уравнений. Число f и есть число степеней свободы. Чему же равны n и N ? Рассмотрим равновесную систему, состоящую из Φ фаз и K независимых компонентов. Состав каждой фазы можно выразить с помощью $(K - 1)$ концентраций (в молярных долях), так как концентрация последнего компонента x_i определится из условия:

$$x_i = 1 - \sum_{j \neq i} x_j.$$

Общее число концентраций для Φ фаз будет равно $(K - 1)\Phi$. Рассматриваемую систему характеризуют еще m параметров (температура, давление, напряженности магнитного и электрического полей и др.), которые одинаковы для всех фаз, находящихся в равновесии. Таким образом, общее число параметров, необходимых для полного описания системы, равно $n = (K - 1)\Phi + m$.

Подсчитаем теперь число уравнений. При равновесии химический потенциал каждого компонента имеет одинаковое значение во всех фазах. Это дает для i -го компонента $(\Phi - 1)$ уравнений $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma = \dots$. Общее число таких уравнений, очевидно, будет равно: $N = K(\Phi - 1)$. Например, при одном компоненте и двух фазах можно написать только одно уравнение $\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta$, так как $N = 1(2 - 1) = 1$.

Вследствие того что число степеней свободы f равно $n - N$, получаем:

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

или

$$f = K - \Phi + m \quad (\text{IV.1.1})$$

Если ограничить себя сравнительно простыми задачами, при которых магнитные и электрические поля не характеризуют систему, то $m = 2$ (температура и давление). Это приводит к следующей форме правила фаз:

$$f = K - \Phi + 2 \quad (\text{IV.1.2})$$

Необходимо, однако, помнить, что (IV.1.2) — это частный (хотя и самый распространенный) случай, а общая формулировка правила фаз — это уравнение (IV.1.1).

§ 2. УРАВНЕНИЕ КЛАУЗИУСА — КЛАПЕЙРОНА

Условием равновесия любых двух фаз α и β , находящихся при одинаковых давлениях и температурах, является равенство химических потенциалов каждого компонента в двух фазах: $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$. Если при этом система обладает хотя бы одной степенью свободы, то можно несколько изменить температуру или давление, сохранив равновесие этих фаз. Химический потенциал каждого компонента при этом изменится на $d\mu_i$. Поэтому, кроме условия $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$, будет соблюдаться еще одно условие:

$$\mu_i^\alpha + d\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta + d\mu_i^\beta \quad (\text{IV.2.1})$$

Следовательно,

$$d\mu_i^\alpha = d\mu_i^\beta, \quad (\text{IV.2.2})$$

а так как

$$\left. \begin{aligned} d\mu_i^\alpha &= -S_i^\alpha dT + v_i^\alpha dp \\ d\mu_i^\beta &= -S_i^\beta dT + v_i^\beta dp \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.2.3})$$

то, считая, что из фазы α в фазу β переходит только i -й компонент,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{n_j, i} = \frac{S_i^\beta - S_i^\alpha}{v_i^\beta - v_i^\alpha} = \frac{\Delta S_i}{\Delta v_i} \quad (\text{IV.2.4})$$

Здесь ΔS_i и Δv_i — разности парциальных молярных энтропий и объемов i -го компонента в двух фазах. В однокомпонентной системе уравнение (IV.2.4) принимает простой вид:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta v} \quad (\text{IV.2.5})$$

Это и есть уравнение Клаузиуса — Клапейрона. Для изотермического обратимого фазового перехода, как было показано в главе I,

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T}, \quad (\text{IV.2.6})$$

где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ — теплота (изменение энтальпии) перехода. Подставляя (IV.2.6) в (IV.2.5), получим:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T\Delta v} \quad (\text{IV.2.7})$$

Именно в этой форме обычно и применяют уравнение Клаузиуса — Клапейрона. Оно является дифференциальным уравнением линии равновесия любых двух фаз, начерченной в координатах T, p . Это значит, что в любой точке этой линии тангенс угла наклона касательной к оси температур по уравнению (IV.2.7) равен $\Delta H_{\text{ф.п.}} / T\Delta v$. Для интегрирования этого уравнения надо знать, как изменяется величина $\Delta H_{\text{ф.п.}} / \Delta v$ с температурой, а так как зависимость $\Delta H_{\text{ф.п.}} / \Delta v = \varphi(T)$ для разных фазовых переходов различна, то интегрирование уравнения Клаузиуса — Клапейрона возможно не в общем виде, а лишь в конкретных случаях. В следующем параграфе будут рассмотрены примеры такого интегрирования.

§ 3. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

В однокомпонентной системе каждая фаза может быть описана своим уравнением состояния $\varphi(p, v, T)$. Поэтому задание двух параметров (например, p и T) однозначно определит состояние фазы. Другими словами, каждая точка в координатах p и T соответствует какому-то состоянию однокомпонентной системы.

В соответствии с правилом фаз в такой системе при наличии одной фазы имеется две степени свободы ($f = 1 - 1 + 2 = 2$),

система бивариантна; при одновременном сосуществовании в равновесии двух фаз — одна степень свободы ($f = 1 - 2 + 2 = 1$), система моновариантна; при равновесии трех фаз — нуль степеней свободы ($f = 1 - 3 + 2 = 0$), система нонвариантна. Более трех фаз в однокомпонентной системе в равновесии быть не может. Переводя эти рассуждения на геометрический язык, получаем: на диаграмме состояния (координатах p , T) фазе соответствует область, равновесию двух фаз — линия, равновесию трех фаз — точка.

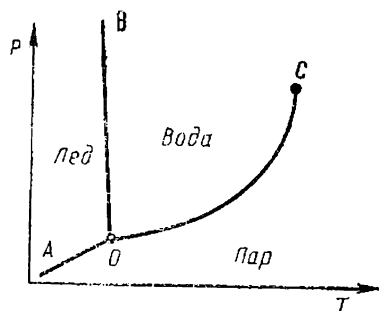


Рис. 7. Диаграмма состояния однокомпонентной системы — воды.

В качестве примера диаграммы состояния однокомпонентной системы рассмотрим диаграмму воды (рис. 7). Линии OA , OB и OC разделяют диаграмму на три области, соответствующие газообразному, жидкому и твердому состояниям. В любой из трех областей можно произвольно менять в известных пределах (не выходя за пределы области) оба параметра — температуру и давление, не изменяя фазового состояния системы.

Линия OC — это линия температурной зависимости давления насыщенного пара над жидкой водой (или, иначе, кривая испарения); линия OA — температурная зависимость давления насыщенного пара над льдом (кривая возгонки); наконец, линия OB — кривая плавления. Любая точка на линиях OA , OB и OC отвечает двухфазной системе. Так, любая точка на линии OB отвечает равновесию между твердой и жидкой фазами; на линии OA — равновесию между льдом и паром; на линии OC — равновесию между жидкой водой и паром. Очевидно, что, находясь на любой из этих линий, нельзя произвольно менять оба параметра p и T , не нарушая фазового состояния системы, но один из этих параметров (любой) можно в известных пределах менять произвольно. Двухфазная система моновариантна. Например, если, находясь в любой точке на кривой OC , повысить давление, не изменяя температуры, то равновесие нарушится и весь пар превратится в жидкость. Аналогично на линии OA повышение давления при неизменной температуре превратит весь пар в лед, а на линии OB такое повышение давления при $T = \text{const}$ вызовет плавление льда. Однако если в какой-нибудь точке, например, на линии OC произвольно повысить температуру и одновременно повысить давление так, чтобы новое состояние соответствовало бы новой точке на этой линии, то система останется двухфазной (жидкая вода + насыщенный пар) и обе фазы останутся в равновесии. Таким образом, чтобы двухфазная система осталась в состоянии равновесия, можно произвольно менять только один из параметров.

Точка O (температура $-0,0076^\circ\text{C}$, давление $613,28\text{ Па}$), в которой пересекаются все три линии OA , OB и OC , соответствует равновесию между всеми тремя фазами: твердой, жидкой и газообразной. При любом изменении температуры и давления равновесие нарушится. Система неинвариантна. Эта точка называется тройной точкой. Если, находясь в этой точке, повысить температуру при постоянном давлении или понизить давление при постоянной температуре, то обе конденсированные фазы испарятся и останется только пар. Если понизить T при $p = \text{const}$, то исчезнут пар и жидкая вода и останутся только кристаллы льда. Наконец, если повысить p при $T = \text{const}$, то вся система перейдет в состояние жидкой воды.

Из диаграммы состояния следует, что при низких давлениях ($p < 613,28\text{ Па}$) лед при нагревании превращается непосредственно в пар, минуя жидкое состояние. Для каждого вещества при температуре ниже его тройной точки твердое тело при нагревании переходит непосредственно в пар. Так, твердый иод и оксид углерода (IV) непосредственно превращаются в газ при атмосферном давлении, так как давление в тройных точках этих веществ выше атмосферного.

На кривой равновесия жидкость — пар OC имеется еще одна замечательная точка. Это точка C , в которой кривая OC прекращается: при более высоких температуре и давлении эта линия не существует. Дело заключается в том, что вдоль линии OC с ростом температуры плотность жидкости уменьшается (тепловое расширение), а плотность насыщенного пара возрастает вследствие очень быстрого роста его давления. Таким образом, все свойства обеих сосуществующих фаз сближаются, и при температуре, при которой эти фазы перестают различаться (обе фазы аморфны, они имеют одинаковую плотность, поверхность раздела между ними исчезает), теплота перехода падает до нуля. Эта точка называется критической (Д. И. Менделеев, первым предсказавший это явление, называл критическую точку точкой абсолютного кипения). Для каждого вещества критическая точка характеризуется своими значениями критической температуры, критического давления и критического молярного объема. Для воды эти значения таковы: $T_{\text{кр}} = 647,31\text{ К}$, $p_{\text{кр}} = 2,212 \cdot 10^7\text{ Па}$, $v_{\text{кр}} = 56\text{ см}^3/\text{моль}$. Выше критической температуры существует только одна аморфная фаза. Лучше всего называть ее не газом и не жидкостью, а флюидной фазой. Однако кристаллические фазы (например, лед) выше этой температуры, конечно, могут существовать, и поэтому линия равновесия твердая фаза — аморфная фаза (флюид) простирается выше $T_{\text{кр}}$ (линия OB на рисунке).

Применим теперь уравнение Клаузиуса — Клапейрона для количественного описания фазовых равновесий в однокомпонентной системе. Прежде всего найдем уравнение линий OA и OC , т. е. линий равновесия конденсированная фаза — насыщен-

ный пар: $p = \varphi(T)$. Для этого нужно проинтегрировать уравнение Клаузиуса — Клапейрона. В § 4 главы III была очень похожая задача. Действительно, для равновесия типа



можно написать константу равновесия K_p , которая в этом случае будет просто равна давлению насыщенного пара p_s (если считать пар идеальным газом):

$$K_p = p_s \quad (\text{IV.3.2})$$

Поэтому все формулы § 4 главы III можно применить к рассматриваемым здесь системам, заменяя в них K_p на p_s . В частности, формула (III.4.6) и будет искомым интегралом уравнения Клаузиуса — Клапейрона.

Запишем снова исходное дифференциальное уравнение (IV.2.7):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T(v_{\text{пар}} - v_{\text{жидк}})} \quad (\text{IV.3.3})$$

Сделаем два упрощающих предположения: 1) во-первых, система находится при температурах, много меньших критической температуры; 2) во-вторых, насыщенный пар описывается уравнением Менделеева — Клапейрона.

Из первого допущения следует, что $v_{\text{пар}} \gg v_{\text{жидк}}$ (например, для воды при 100 °C $v_{\text{пар}} = 27\,700 \text{ см}^3/\text{моль}$, а $v_{\text{жидк}} = 18 \text{ см}^3/\text{моль}$). Поэтому объемом жидкой фазы по сравнению с паровой можно пренебречь. Из второго допущения следует, что $v_{\text{пар}} = \frac{RT}{p_s}$. Таким образом,

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}} p_s}{RT^2}, \quad (\text{IV.3.4})$$

или

$$d \ln p_s = - \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{R} dT^{-1} \quad (\text{IV.3.5})$$

Интегрируя это уравнение в не очень широком интервале температур — от T_1 до T_2 , будем считать, что в этом интервале $\Delta H_{\text{ф.п}} \approx \text{const}$. Отсюда

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{IV.3.6})$$

Если написать неопределенный интеграл от (IV.3.5), то получим:

$$\ln p_s = C - \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{RT} \quad (\text{IV.3.7})$$

(здесь C — константа интегрирования). Из (IV.3.7) следует, что логарифм давления насыщенного пара есть линейная функция обратной температуры. Тангенс угла наклона этой прямой равен $\Delta H_{\text{фн}} / R$, т. е. этот тангенс пропорционален теплоте испарения или теплоте возгонки.

Для области температур, не очень далеких от критической, а также для кривых равновесия конденсированных фаз между собой (например, для кривой плавления) уравнение (IV.3.7), конечно, несправедливо. В последнем случае для ориентировочных расчетов можно воспользоваться приближенным равенством $\frac{\Delta p}{\Delta T} \approx \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T \Delta v}$, т. е. заменить производную отношением небольших, но конечных изменений p и T .

Оценим теперь наклоны линий OB в точке плавления и линии OC в точке нормального кипения, например, для воды. Исходные данные: в точке плавления $\Delta H_{\text{тл-жидк}} = 6100$ Дж/моль, $T = 273$ К, $v_{\text{жидк}} - v_{\text{тл}} = -1,68$ см³/моль (жидкая вода плотнее льда, и поэтому значение Δv в этом случае отрицательно). Следовательно,

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{6100}{1,68 \cdot 10^{-6} \cdot 273} = -13,1 \cdot 10^6 \text{ ПаК}^{-1}$$

Для точки нормального кипения $T = 373$ К; $\Delta H = 40\,600$ Дж/моль; $v_{\text{пар}} - v_{\text{жидк}} = +27\,682$ см³/моль. Отсюда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{40600}{27682 \cdot 10^{-6} \cdot 373} = 3,92 \cdot 10^3 \text{ ПаК}^{-1}$$

Из сравнения величины $\frac{dp}{dT}$ для обоих случаев видно, что, во-первых, наклон равновесной кривой плавления почти в 35 000 раз больше наклона кривой кипения, а во-вторых, наклоны этих кривых противоположны по знаку. Первый из этих выводов допускает обобщение: чем большим изменением объема сопровождается фазовый переход, тем резче изменяется температура перехода с изменением давления. Второй вывод объясняет, почему кривая плавления OB на рисунке 7 отклоняется влево (в сторону низких температур) при повышении давления. С ростом давления лед плавится при более низкой температуре. В этом отношении вода представляет собой редчайшее исключение. Как правило, при плавлении твердых тел происходит увеличение объема, и поэтому кривая плавления для них имеет нормальный характер с положительной производной.

В сделанном на примере воды обзоре фазовых равновесий в однокомпонентных системах пока не рассматривались возможности возникновения различных кристаллических модификаций твердого тела. Это явление очень распространенное. Достаточно напомнить о графите и алмазе для углерода, о ромбической и моноклинической сере и др. В этом случае каждая модификация имеет на диаграмме состояния свою область существования, от-

деленную от других модификаций, а также, возможно, от жидкости или пара линиями двухфазных равновесий. Поэтому возможно также появление нескольких тройных точек, в которых в равновесии находятся по три фазы. Появление четверных точек в однокомпонентных системах правило фаз запрещает.

Различные кристаллические модификации обнаружены и для воды. Так, при $T = 251 \text{ K}$ и $p = 207 \text{ МПа}$ появляется новая модификация льда. При дальнейшем повышении давления происходят последовательные превращения льда из одной модификации в другую. Известно шесть кристаллических модификаций льда.

§ 4. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Учение о зависимости свойств многокомпонентных систем (давление пара, температура плавления, внутреннее строение и структура, твердость, электрическая проводимость и др.) и условий их существования от состава получило название «физико-химический анализ». Начало и основное развитие это учение получило в работах Н. С. Курнакова и его школы. В физико-химическом анализе широко пользуются геометрическими методами, представляя зависимости графически в виде диаграмм состав — свойство. Переходя к систематическому изложению этого материала, укажем, что совершенно условно диаграммы состав — давление насыщенного пара будут рассмотрены в главе V после описания общих свойств жидких растворов.

Изучение равновесия между твердыми и жидкой фазами в многокомпонентных системах имеет огромное значение в металлведении, металлургии, галургии и многих других отраслях народного хозяйства.

В двухкомпонентных системах нужно учитывать дополнительные параметры состояния — концентрации компонентов.

Простейшие из многокомпонентных систем — двухкомпонентные системы — характеризуются тремя независимыми параметрами — температурой, давлением и концентрацией одного из компонентов. В большинстве практических случаев такие процессы, как кристаллизация или плавление, осуществляются при постоянном давлении (как правило, при $p = 0,1 \text{ МПа}$). Это уменьшает число независимых параметров до двух, что позволяет упростить построение диаграмм состояния, изображая их на плоскости. Дополнительное условие $p = \text{const}$ уменьшает число степеней свободы на единицу, и поэтому правило фаз в этих случаях принимает вид: $f = K - \Phi + 1$.

Рассмотрим наиболее характерные диаграммы состояния двухкомпонентных систем.

а) Компоненты неограниченно растворяются в жидком состоянии, а в твердом состоянии не образуют ни твердых растворов, ни химических соединений.

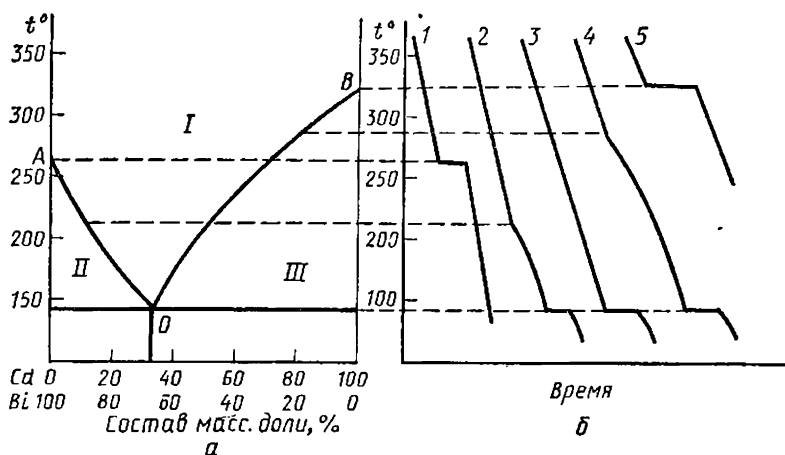


Рис. 8. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы кадмий — висмут (а) и ее построение (б).

В качестве примера рассмотрим диаграмму состояния системы кадмий — висмут $\text{Cd} - \text{Bi}$ (рис. 8, а). Область I, расположенная выше линий AO и OB , называемых линиями ликвидуса (от латинского liquidus — жидкий), отвечает жидкому раствору (расплаву) кадмия и висмута. В этой области система однофазна и обладает двумя степенями свободы: $f = 2 - 1 + 1 = 2$. В известных пределах можно произвольно изменять и температуру, и концентрацию (состав), не вызывая появления новых фаз.

Линия AO — кривая температур начала кристаллизации висмута, линия OB — кривая температур начала кристаллизации кадмия. Эти линии отделяют поле I, отвечающее однофазной системе, от двухфазных полей II и III. Поле II отвечает гетерогенной системе — смеси кристаллического висмута и расплава. Поле III отвечает смеси кристаллического кадмия и расплава.

Каждая точка на кривых AO и OB выражает связь между температурой и составом расплава, равновесного с кристаллами висмута или кадмия соответственно. Чем меньше висмута в расплаве, тем ниже температура его кристаллизации. Аналогично температура кристаллизации кадмия тем ниже, чем меньше его концентрация в расплаве. В точках, лежащих в областях II и III, система обладает одной степенью свободы (два компонента, две фазы: $f = 2 - 2 + 1 = 1$).

В точке O , лежащей на пересечении кривых AO и OB , происходит как кристаллизация висмута, так и кристаллизация кадмия. Эта точка называется эвтектической. Точка O отвечает равновесию между жидким расплавом, твердым висмутом и твер-

дым кадмием (два компонента, три фазы). В этой точке система инвариантна, число степеней свободы равно $f = 2 - 3 + 1 = 0$.

Это означает, что если изменить любой из параметров, то никаким изменением других параметров нельзя вернуть систему к состоянию равновесия между тремя фазами. Если снизить даже незначительно температуру ниже точки O , то исчезнет жидкая фаза, останется лишь смесь кристаллов висмута и кадмия. Кристаллизация в эвтектической точке происходит в особых условиях. В каждой, даже самой небольшой порции расплава одновременно кристаллизуются оба компонента системы. Это приводит к тому, что образуется идеально перемешанная смесь очень мелких кристалликов. Такая смесь высокодисперсных кристалликов называется эвтектической смесью или просто эвтектикой. Вследствие высокой дисперсности эвтектики она обладает иными физическими свойствами, чем простая механическая смесь сравнительно крупных кристаллов обоих компонентов системы. При сравнительно небольшом увеличении такие кристаллы неразличимы в поле микроскопа.

Кристаллизация висмута и кадмия до достижения температуры кристаллизации эвтектики происходит постепенно по мере снижения температуры, поэтому образуются сравнительно крупные кристаллы, которые можно рассматривать в поле микроскопа. Если кристаллизация происходит по линии AO , то в поле микроскопа видны кристаллы висмута на сплошном поле эвтектики. Кристаллов висмута будет тем больше, чем больше содержание висмута в исследуемом сплаве. Если кристаллизация сплава происходит в области составов, соответствующих линии OB , то в поле микроскопа будут видны кристаллы кадмия на поле эвтектики, причем кристаллов кадмия будет тем больше, чем больше кадмия в исходном сплаве. Это позволяет на основе микроскопического исследования оценивать с некоторой точностью состав сплава.

Для построения диаграммы состояния, приведенной на рисунке 8, *a*, готовят сплавы с постепенно изменяющимся содержанием висмута и кадмия. Эти сплавы расплавляют и затем медленно охлаждают, записывая температуру как функцию времени. Результатом этих измерений являются кривые охлаждения в координатах температура — время (рис. 8, *b*). Кривая 1 изображает кристаллизацию чистого висмута. Вначале температура расплавленного висмута понижается почти с постоянной скоростью (первый участок). При температуре 271°C начинается кристаллизация висмута. При этом значении температура некоторое время будет сохраняться постоянной (второй участок кривой), пока весь расплав не затвердеет. Далее происходит охлаждение твердого висмута (третий участок). На рисунке 8, *a* отмечаем точку кристаллизации чистого висмута. Аналогичный результат получаем для чистого кадмия (температура кристаллизации 321°C , кривая 5).

Для жидкого сплава, содержащего 90% висмута (кривая 2),

ход кривой охлаждения (первый участок) аналогичен ходу кривой охлаждения чистого висмута. При определенной температуре, которая (как будет показано в § 11 главы V) лежит тем ниже температуры кристаллизации чистого висмута, чем выше концентрация в расплаве кадмия, начнется кристаллизация висмута. Жидкий сплав при этом обогатится кадмием, соответственно понизится температура кристаллизации висмута, которая будет непрерывно снижаться по мере кристаллизации (второй участок). Скорость охлаждения системы будет меньше, чем при охлаждении жидкого сплава, так как процесс кристаллизации сопровождается уменьшением энтальпии (выделением теплоты). Поэтому в точке начала кристаллизации кривая охлаждения имеет перелом. Эта точка перелома проектируется на поле диаграммы температура — состав (см. рис. 8, а). Наблюдение за кристаллизацией висмута ведут до полного исчезновения жидкой фазы, которая происходит в эвтектической точке. Кристаллизация эвтектики происходит при постоянной температуре. Начало кристаллизации эвтектики характеризуется переломом кривой, переходом ее в горизонтальный участок (третий участок). После окончания кристаллизации эвтектики ход кривой (четвертый участок) подобен первому участку. Ход кривых для сплавов иного состава (кроме состава, отвечающего составу эвтектики; кривая 3) сходен с описанным ходом кривой 2 с тем различием, что для сплавов с меньшим содержанием висмута температура начала его кристаллизации будет ниже. Для сплавов, в которых до кристаллизации эвтектики кристаллизуется кадмий (кривая 4), температура начала кристаллизации будет тем ниже, чем меньше содержание кадмия. Для сплавов любого состава в конечном итоге кристаллизация эвтектики происходит при одинаковом составе и одинаковой температуре. Эту температуру и состав сплава, отвечающий эвтектике, а также температуры начала кристаллизации для каждого исследуемого состава отмечают на поле и, соединяя отмеченные точки, получают диаграмму состояния (рис. 8, а).

б) Компоненты, неограниченно растворимые в жидком состоянии, образуют в твердом состоянии химические соединения.

В качестве примера рассмотрим систему магний — цинк, в которой компоненты образуют прочное химическое соединение $MgZn_2$, устойчивое при температуре плавления. Такие соединения называются конгруэнтно плавящимися. Диаграмму состояния такой системы (рис. 9) можно представить как две самостоятельные диаграммы, подобные диаграмме, изображенной на рисунке 8, а, имеющие общую координату состава. Химическое соединение $MgZn_2$ ведет себя как индивидуальное вещество с определенной температурой плавления. Левая часть диаграммы образована магнием и химическим соединением $MgZn_2$. Правая часть диаграммы образована цинком и химическим соединением $MgZn_2$. По линии ликвидуса AO_1 происходит кристаллизация магния, по линии O_1B — кристаллизация $MgZn_2$.

В точке O_1 кристаллизуется эвтектика $Mg + MgZn_2$. По линии BO_2 кристаллизуется $MgZn_2$, по линии O_2C кристаллизуется цинк. В точке O_2 происходит кристаллизация эвтектики $MgZn_2 + Zn$.

Если два компонента образуют несколько конгруэнтно плавящихся химических соединений, то получается более сложная диаграмма (рис. 10), которую можно рассматривать в качестве отдельных диаграмм, имеющих общую ось составов. Количество образующихся максимумов на диаграмме позволяет судить о количестве и составе химических соединений, которые образуют компоненты.

▼ В некоторых случаях химическое соединение M_xN_y , образуемое двумя компонентами M и N , распадается при температуре t_1 , при которой не достигнута его гипотетическая температура плавления, обозначенная на рисунке 11 буквой t_2 . Если бы химическое соединение было устойчивым, то кривая EC должна была бы иметь максимум, отвечающий конгруэнтной температуре плавления t_2 , как на рисунке 9. Однако вследствие распада соединения M_xN_y на кривой ликвидуса возникает особая точка (излом) вместо максимума. При достижении точки C соединение распадается на жидкий двухкомпонентный расплав и кристаллы одного из компонентов — компонент N . Такое соединение называется incongruently плавящимся. Линия

рис. 11. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы, распадающейся на жидкий двухкомпонентный расплав и кристаллы одного из компонентов.

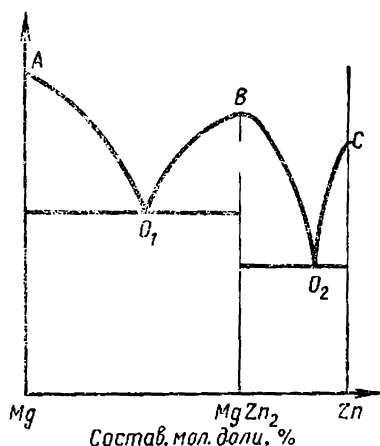


Рис. 9. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы магний—цинк.

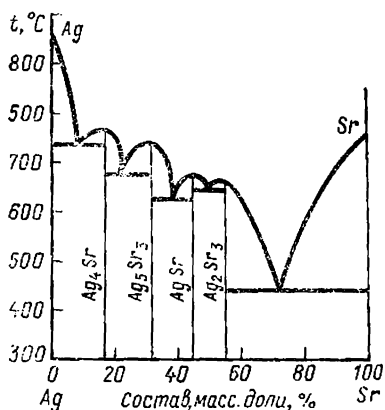
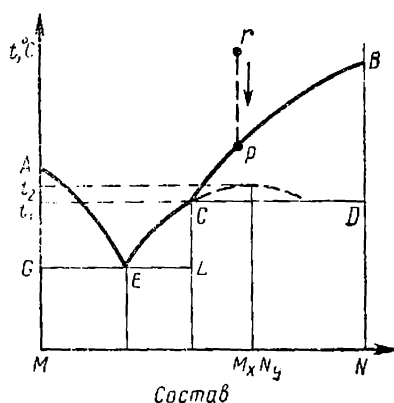


Рис. 10. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы серебро—стронций.



АЕСВ представляет собой линию ликвидуса. Ветвь *АЕ* — линия кристаллизации компонента *М*; ветвь *ЕС* — линия кристаллизации химического соединения M_xN_y , плавящегося incongruently; ветвь *ВС* — линия кристаллизации компонента *Н*. Прямые *GEL* и *CD* — линии солидуса (от латинского *solidus* — твердый). Фазовые превращения, протекающие по линиям *АЕ* и *ВС*, аналогичны превращениям в системе *Cd — Bi* (см. рис. 8, а). Превращения, происходящие на линии *CD*, требуют пояснения. Если охлаждать жидкость, обозначенную точкой *r*, то в точке *p* начнется кристаллизация компонента *Н*. При дальнейшем охлаждении кристаллизация *Н* продолжается по кривой *ВС* до пересечения с кривой *ЕС*. В точке *С* находятся в равновесии три фазы: жидкая, твердые фазы M_xN_y и *Н*. Число степеней свободы в этой точке равно нулю. Если отнимать далее от этой системы теплоту, то будет происходить кристаллизация соединения M_xN_y , которое образуется за счет взаимодействия жидкой фазы, отвечающей точке *С*, и кристаллов *Н*, на которые распалась система при нагревании в точке *С*. Процесс образования и кристаллизации M_xN_y происходит при постоянной температуре до полного исчезновения твердой фазы *Н*. Далее, если охлаждать систему, происходит кристаллизация M_xN_y по кривой *СЕ*. В точке *Е* кристаллизуется эвтектика $M_xN_y + M$.

Точка *С*, в которой находится в равновесии жидкая фаза с двумя твердыми, называется перитектической. В отличие от эвтектической точки, которая является нижней точкой кривой кристаллизации обоих компонентов, перитектическая точка является нижней точкой кривой кристаллизации одной фазы (в рассмотренном случае *Н*) и верхней точкой кристаллизации другой фазы (M_xN_y) ▲.

в) Двухкомпонентные системы с неограниченной растворимостью в жидком состоянии, образующие твердые растворы.

В таких системах компоненты при кристаллизации образуют твердые растворы замещения и внедрения. Твердые растворы внедрения образуют обычно элементы, атомы которых имеют малый диаметр (водород, бериллий, бор, углерод, азот); это позволяет им внедряться в кристаллы металла-растворителя, располагаясь в междоузлиях. В результате внедрения происходит деформация кристаллов, что приводит к изменению их физико-механических свойств. Так, внедрение водорода, бериллия, бора, углерода или азота в кристаллы железа резко увеличивает его твердость. Это свойство широко используется в современном машиностроении.

В твердых растворах замещения атомы, молекулы или ионы одного вещества замещают в узлах кристаллической решетки соответственно атомы, молекулы или ионы другого вещества. Твердые растворы образуются компонентами, кристаллы которых сходны по характеру геометрического расположения

структурных элементов и размерам кристаллических ячеек.

В твердых растворах, или, как их иначе называют, смешанных кристаллах, замещение вакантных мест может быть как неупорядоченным, так и упорядоченным. Например, в смешанных кристаллах золото — медь одни кристаллографические плоскости заняты только атомами золота, другие — только атомами меди.

При плавлении смешанных кристаллов в жидкую фазу переходят преимущественно компоненты, имеющие более низкую температуру плавления. Твердый раствор одного состава оказывается в равновесии с жидким раствором другого состава, более богатым легкоплавким

компонентом. Диаграмма состояния такой системы представлена на рисунке 12. Линия ABC — линия ликвидуса, выше которой расположена область расплава платина — медь. Линия ADC — линия солидуса, ниже которой находится область твердого раствора платина — медь. В этих областях системы однофазны и, следовательно, имеют две степени свободы (учитывая, что $p = \text{const}$): $f = 2 - 1 + 1 = 2$. Точка A — температура плавления (и кристаллизации) платины (1773°C); точка C — температура плавления (и кристаллизации) меди (1083°C). Линия ABC характеризует зависимость температуры кристаллизации от состава расплава (жидкого раствора), линия ADC — зависимость температуры плавления от состава твердого раствора.

Если охлаждать расплав (исходное состояние — точка x_1), то в точке r начнется кристаллизация твердого раствора, состав которого отвечает точке q , лежащей на кривой солидуса ADC при той же температуре.

Температуры плавления и кристаллизации совпадают только у индивидуальных веществ, в данном случае только у чистых металлов. Температуры плавления твердого раствора и кристаллизации жидкого раствора одинакового состава различны. Твердый раствор одного состава (например, точка q) находится в равновесии с жидким раствором (расплавом) другого состава (точка r).

При повышении температуры увеличивается интенсивность колебаний атомов (молекул, ионов) в кристаллической решетке. Когда их кинетическая энергия достигнет значения, достаточного для разрыва связей в кристалле, кристалл разрушается —

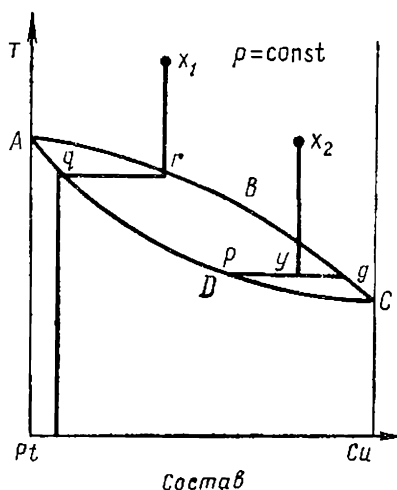


Рис. 12. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы платина — медь.

плавится. Чем прочнее связи между атомами (молекулами, ионами), тем бóльшая кинетическая энергия необходима для разрушения кристалла, тем выше температура плавления. Прочность связи между атомами более тугоплавкого металла больше. Поэтому, когда достигается температура плавления твердого раствора, от кристалла легче отрываются атомы более легкоплавкого металла, характеризующегося меньшей прочностью связи, и соответственно жидкий раствор (расплав) обогащается более легкоплавким металлом. Наоборот, когда начинается кристаллизация расплава, наиболее вероятно образование кристаллических зародышей и их рост за счет атомов, характеризующихся большей прочностью связи между собой в кристалле. Поэтому при кристаллизации твердый раствор обогащается более тугоплавким компонентом. Возвратившись к конкретно рассматриваемой системе $Pt - Cu$, отметим, что при кристаллизации расплава образуется твердый раствор, относительно обогащенный платиной. Соответственно расплав обогащается медью, и при дальнейшем охлаждении точка кристаллизации перемещается вправо по кривой ABC . В таком же направлении соответственно перемещается точка q по кривой солидуса ADC .

Область, заключенная между кривыми ABC и ADC , отвечает сосуществованию двух фаз. Если, например, охладить расплав, обозначенный на диаграмме точкой x_2 , до температуры t_1 (точка y), то он распадается на твердый раствор состава p и расплав состава g . Соотношения между молярными количествами сосуществующих в равновесии твердой и жидкой фаз при данной температуре можно определить по правилу, получившему название «правило рычага»:

$$\frac{m_{тв}}{m_{жидк}} = \frac{yg}{py}, \quad (IV.4.1)$$

где $m_{тв}$ — количество твердой фазы; $m_{жидк}$ — количество жидкой фазы; yg и py — отрезки на прямой pg . Это же правило может быть использовано в любой диаграмме в поле, соответствующем двухфазной системе.

Несколько более сложный тип диаграммы изображен на рисунке 13. Марганец и медь неограниченно растворяются друг в друге в жидком и твердом состоянии. В точке O кривые ликвидуса и солидуса совпадают. Образование систем типа $Mn - Cu$ может быть связано с дипольным взаимодействием.

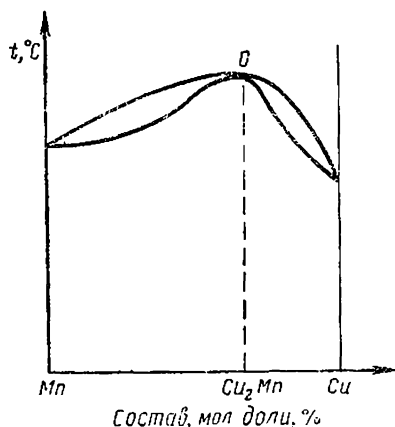


Рис. 13. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы марганец—медь.

вием между молекулами, образованием соединений, ассоциацией компонентов и т. д. Образование подобных диаграмм с максимумом, как правило, связано с образованием соединений между молекулами или атомами компонентов.

В отличие от системы, изображенной на рисунке 12, в которой оба компонента можно разделить путем фракционной кристаллизации, система марганец — медь может быть разделена только на соединение Cu_2Mn и медь либо на Cu_2Mn и марганец.

Еще более сложный тип диаграммы изображен на рисунке 14. Это система висмут — свинец.

Верхняя часть этой диаграммы (до линии солидуса) представляет собой комбинацию диаграмм, изображенных на рисунках 8 и 12. Область I — жидкий раствор (расплав) свинца и висмута; область II — гетерогенная смесь жидкого раствора и твердого сплава, которым является твердый раствор свинца в висмуте; область III — гетерогенная смесь жидкого сплава и твердого раствора висмута в свинце. Область IV и V — это поля, соответствующие однофазным состояниям системы — твердым растворам свинца в висмуте и висмута в свинце соответственно. Линии AO и OB — линии ликвидуса, линия CD — линия солидуса. A и B — точки плавления (кристаллизации) висмута и свинца. Точка O эвтектическая точка. В отличие от диаграммы на рисунке 8, а здесь кристаллизуются не чистые металлы, а твердые растворы, состав которых определяется кривыми AC и BD . Так, если понижать температуру жидкого сплава, обозначенного точкой p , то кристаллизация начнется в точке m . Состав твердого раствора, который при этом образуется, определяется точкой n . В точке O образуется эвтектика, состоящая из смеси мелких кристаллов твердых растворов, состав которых определяется точками C и D . При понижении температуры ниже линии солидуса растворимость металлов друг в друге уменьшается, что отражено линиями CM и DN .

Характер взаимосвязи между компонентами (образование химического соединения, образование твердых растворов, смесь кристаллов индивидуальных веществ) существенно сказывается на их свойствах и характере изменения свойств с изменением состава.

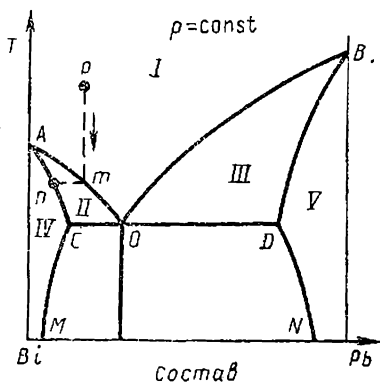


Рис. 14. Диаграмма состояний двухкомпонентной системы висмут — свинец.

§ 5. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

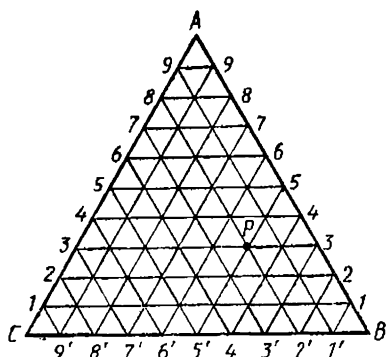


Рис. 15. Треугольная диаграмма Гиббса.

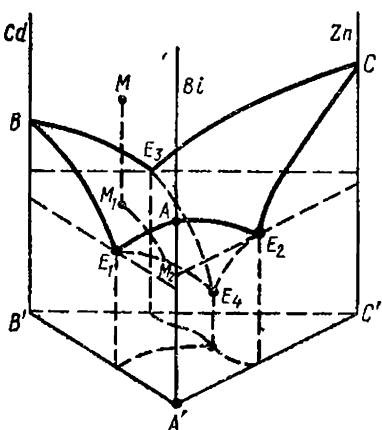


Рис. 16. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы цинк — кадмий — висмут.

Для построения диаграммы трехкомпонентных систем, так же как и для двухкомпонентных, принимается дополнительное условие: $p = \text{const}$. Переменными параметрами являются температура и две концентрации компонентов. Таким образом, даже при $p = \text{const}$ остается три независимых параметра, и поэтому такую диаграмму состояния приходится изображать не на плоскости, а в пространстве.

Для изображения состава трехкомпонентной системы Дж. Гиббс предложил равносторонний треугольник, на котором нанесена координатная сетка в виде линий, параллельных сторонам треугольника (рис. 15). Вершина треугольника А отвечает 100% компонента А, линия 9—9 отвечает 90% А, 8—8—80% и т. д. Линия ВС отвечает 0% А. Аналогично вершина В отвечает 100% компонента В, 1—1'—90%, 2—2'—80% компонента В и т. д. Вершина С отвечает 100% компонента С, 1—9'—90%, 2—8'—80% компонента С и т. д. Любая точка на площади треугольника однозначно определяет состав системы.

Так, точка p находится на пересечении линий 5—5', 2'—8 и 3—3. Следовательно, система содержит 50% компонента В, 20% компонента С и 30% компонента А. В свою очередь каждый состав системы представляется только одной точкой на площади треугольника.

Диаграмму трехкомпонентной системы изображают с помощью трехгранной прямоугольной призмы, основанием которой является равносторонний треугольник Гиббса; длина перпендикуляра, восстановленного из точки, выражающей данный состав, соответствует изображаемому свойству, например температуре плавления.

Рассмотрим простую диаграмму состояния трехкомпонентной системы Zn — Cd — Bi (рис. 16). Эти три компонента не-

ограниченно смешиваются в жидком состоянии, а в твердом не образуют ни твердых растворов, ни химических соединений. При охлаждении расплава, состоящего из указанных металлов, образуются индивидуальные кристаллы цинка, кадмия и висмута. Точки A , B и C на диаграмме — температуры кристаллизации (плавления) соответственно висмута (271°C), кадмия (321°C) и цинка ($419,4^\circ\text{C}$). Каждая вертикальная грань представляет собой диаграмму состояния двухкомпонентной системы: грань $A'E_1BB'$ — системы $\text{Bi} - \text{Cd}$; грань $A'E_2CC'$ — системы $\text{Bi} - \text{Zn}$; грань $B'BE_3CC'$ — системы $\text{Cd} - \text{Zn}$. Точки E_1 , E_2 , E_3 отвечают эвтектикам соответствующих двухкомпонентных систем.

Поверхности $AE_1E_4E_2$, $BE_1E_4E_3$ и $CE_2E_4E_3$ — это поверхности кристаллизации висмута, кадмия и цинка из расплавов разного состава. Линия E_1E_4 — линия кристаллизации эвтектики $\text{Cd} + \text{Bi}$; линия E_2E_4 — кристаллизации эвтектики $\text{Bi} + \text{Zn}$; линия E_3E_4 — кристаллизации эвтектики $\text{Zn} + \text{Cd}$. Точка E_4 отвечает кристаллизации тройной эвтектики $\text{Zn} + \text{Cd} + \text{Bi}$.

Проекция точек E_1 , E_2 , E_3 , E_4 и линий E_1E_4 , E_2E_4 и E_3E_4 на основание призмы (площадь треугольника) позволяют определить состав соответствующей эвтектики.

Рассмотрим пример. Пусть жидкая фаза состава M охлаждается до точки M_1 , в которой начинается кристаллизация кадмия. При дальнейшем охлаждении температура кристаллизации понижается до точки M_2 ; линия M_1M_2 отвечает кристаллизации кадмия. В точке M_2 кристаллизуется двойная эвтектика $\text{Cd} + \text{Bi}$. При дальнейшем охлаждении продолжается кристаллизация эвтектики до точки E_4 . В точке E_4 кристаллизуется тройная эвтектика $\text{Zn} + \text{Cd} + \text{Bi}$.

Глава V. РАСТВОРЫ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Термин «раствор» в широком смысле этого слова означает смесь веществ при условии, что в этой смеси нет поверхностей раздела фаз. Однако под это определение попадают столь различные системы, что необходимо сделать некоторые уточнения. Растворы могут быть газообразными, жидкими или твердыми; они могут быть проводниками электрического тока или диэлектриками; они могут находиться в состоянии термодинамического равновесия или быть неравновесными и т. д. и т. п. В этой главе будут рассмотрены свойства гомогенных жидких растворов, находящихся в состоянии термодинамического равновесия.

Современная теория растворов родилась во второй половине XIX в. В течение длительного времени в этой теории разви-

вались независимо друг от друга два направления, которые могут быть названы физической и химической теориями растворов. Сторонники физической теории (Я. Вант-Гофф, Св. Аррениус, В. Оствальд и др.) основывали свои взгляды на успехах термодинамики и молекулярно-кинетической теории. Гораздо меньшее внимание они уделяли природе взаимодействий между молекулами (атомами), образующими раствор. Другая точка зрения была высказана и развита Д. И. Менделеевым. Основой своей химической теории растворов он считал допущение, что молекулы компонентов раствора химически взаимодействуют друг с другом, образуя непрочные, частично диссоциированные соединения.

Вначале казалось, что физическая и химическая теории противоречат друг другу, однако огромные успехи, достигнутые каждым из этих направлений, привели к выводу, что эти теории не противостоят, а дополняют друг друга и что только единая физико-химическая теория позволяет успешно решать основные проблемы учения о растворах.

Приступая к систематическому изучению свойств растворов, сделаем несколько общих замечаний. Вещества, образующие раствор, называются его компонентами. Все компоненты каждого данного раствора вполне равноправны при описании его свойств. Однако в ряде случаев, особенно когда количество одного из компонентов в растворе резко преобладает над количествами остальных компонентов, целесообразно нарушить это «равноправие» и называть преобладающий компонент растворителем, а другие компоненты — растворенными веществами.

Важнейшей качественной и количественной характеристикой любого раствора является его состав. Количественно состав выражается содержанием компонентов в растворе. Существует несколько различных способов выразить состав раствора. Особенно удобно выразить его так называемыми молярными долями компонентов. Молярной долей i -го компонента x_i называется отношение числа молей этого компонента n_i к общему числу молей всех компонентов раствора $\sum n_k$:

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots + n_k} = \frac{n_i}{\sum n_k} \quad (\text{V.1.1})$$

Очевидно, что сумма молярных долей всех компонентов данного раствора равна единице:

$$\sum n_j = 1 \quad (\text{V.1.2})$$

В частности, для растворов, образованных двумя компонентами (такие растворы называются бинарными),

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}; \quad x_1 + x_2 = 1 \quad (\text{V.1.3})$$

Для растворов, в которых целесообразно различать растворитель и растворенные вещества, концентрации последних часто

выражают в так называемых молярных концентрациях c_i . По определению

$$c_i = n_i / V, \quad (\text{V.1.4})$$

где V — объем раствора. (Если V выражено в литрах, то величина c_i называется молярностью раствора.) Так как V меняется с температурой, то молярная концентрация данного раствора тоже зависит от температуры. Поэтому наряду с молярной концентрацией иногда пользуются так называемой моляльностью раствора m_i , не зависящей от температуры и равной числу молей растворенного вещества в определенной массе (обычно 1000 г) растворителя. Обозначая через g массу растворителя, выраженную в граммах, имеем:

$$m_i = \frac{1000n_i}{g} \quad (\text{V.1.5})$$

Три способа выражения концентрации допускают пересчет друг в друга. Например, в бинарных разбавленных растворах, для которых $x_2 \ll x_1$ и $g_2 \ll g_1$ (здесь и везде в дальнейшем подстрочный индекс 1 будет в бинарных растворах относиться к растворителю, а индекс 2 — к растворенному веществу), если известна плотность раствора ρ и молекулярные массы компонентов M_i , то

$$c_2 = \frac{n_2}{V} = \frac{n_2 \rho}{(g_1 + g_2)} \approx \frac{n_2 \rho}{g_1} = \frac{n_2 \rho}{n_1 M_1} \approx \frac{\rho}{M_1} x_2 \quad (\text{V.1.6})$$

$$c_2 \approx \frac{n_2 \rho}{g_1} = \frac{n_2 \rho}{1000 n_1} m_2 = \frac{\rho}{1000} m_2$$

Таким образом, в очень разбавленных растворах концентрации, выраженные в различных единицах, пропорциональны друг другу.

§ 2. ИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ. ЗАКОН РАУЛЯ

Подобно тому как при изучении газов важнейшую роль играют идеальные газы, так и при описании свойств жидких растворов аналогичную роль играют идеальные растворы. Однако между этими двумя понятиями имеется огромное различие. В идеальных газах считается, что в среднем расстояния между молекулами столь велики, что межмолекулярные силы между ними равны нулю. Очевидно, что в жидкостях молекулы в среднем так близки друг к другу, что пренебрегать силами взаимодействия между ними никогда нельзя. Молекулы в жидкостях всегда обладают не только кинетической, но и потенциальной энергией. Это справедливо и для однокомпонентных («чистых») жидкостей, и для жидких растворов. Поэтому идеальными растворами называются такие, в которых средняя потенциальная энергия каждой молекулы не равна нулю, а равна средней потенциальной энергии молекулы в чистом жидком компоненте раствора.

Приведенное определение понятия «идеальный раствор» обладает существенным недостатком. Мы никогда не можем непосредственно измерить потенциальную энергию молекулы. Поэтому, для того чтобы представление об идеальных растворах было полезным, необходимо связать его с каким-либо измеримым свойством раствора. В качестве такового выбирают состав пара раствора (т. е. газообразного раствора из тех же компонентов), находящегося в равновесии с бинарным жидким раствором данного состава.

По правилу фаз ($f = K - \Phi + 2$) такая система, состоящая из двух фаз ($\Phi = 2$) — жидкость и пар и двух компонентов ($K = 2$), дивариантна ($f = 2$). Если задать два параметра равновесия (например, температуру и состав жидкой фазы), то система станет неинвариантной ($f = 0$). Другими словами, парциальные давления обоих компонентов равновесного пара (он называется насыщенным паром) будут строго определенными.

Если молярная доля i -го компонента в данном идеальном растворе равна x_i , а средняя потенциальная энергия его молекул в растворе та же, что и в чистом компоненте (где $x_i = 1$), то парциальное давление этого компонента p_i над раствором будет равно:

$$p_i = x_i p_i^0 \quad (\text{V.2.1})$$

(надстрочный индекс «нуль» относится к чистому компоненту). Формула (V.2.1) становится понятной, если учесть, что на поверхности раствора доля i -х молекул составляет x_i , а преодолеть им для перехода в газовую фазу придется ту же энергию, что и в чистом компоненте, где их доля равна единице.

Формулу (V.2.1) можно принять за определение идеального раствора. Такую зависимость давления пара компонентов раствора от его состава экспериментально наблюдал в 1884 г. для некоторых растворов Ф. Рауль. Поэтому выражение (V.2.1) называется законом Рауля.

Идеальным раствором называется такой раствор, в котором при всех концентрациях ($0 < x_i < 1$) парциальное давление i -го компонента пропорционально его молярной доле в жидкой фазе, причем коэффициент пропорциональности равен давлению насыщенного пара этого компонента.

На рисунке 17 показана зависимость парциальных и полного давления насыщенного пара идеального раствора от его состава. В действительности даже приближительное подчинение раствора закону Рауля является скорее исклю-

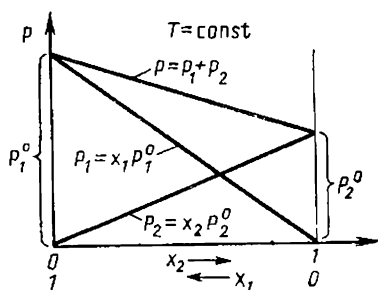


Рис. 17. Зависимость парциальных и полного давления насыщенного пара раствора от концентрации по закону Рауля.

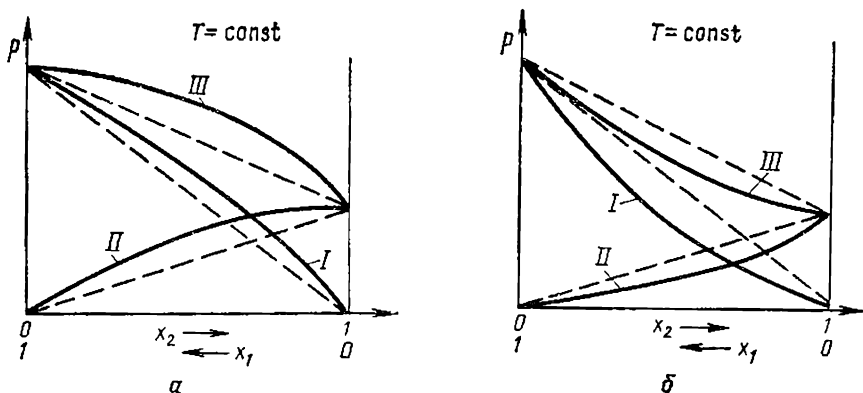


Рис. 18. Зависимость парциальных и полного давления насыщенного пара раствора от концентрации при положительных (а) и отрицательных (б) отклонениях от закона Рауля. Пунктирные прямые — закон Рауля; кривые I: $p_1 = f_1(x_1)$; кривые III: $p = p_1 + p_2$.

чением, чем правилом. Однако это несколько не уменьшает значения этого закона. Свойства реальных растворов, не удовлетворяющих формуле (V.2.1), можно понять и описать по отклонениям от этого закона. На рисунке 18 приведены реальные значения давления пара над растворами в зависимости от состава. Если парциальные, а следовательно, и полное давление превышают значения, вычисляемые по закону Рауля (на рисунке пунктиры), то такие отклонения считаются положительными (рис. 18, а); если же они меньше вычисляемых, то отклонения считаются отрицательными (рис. 18, б).

В растворах с положительными отклонениями от закона Рауля средняя потенциальная энергия молекул по абсолютному значению меньше, чем в чистых компонентах. При отрицательных отклонениях она больше. В идеальных растворах они одинаковы. В соответствии с этим идеальные растворы образуются при смешении компонентов, очень близких по своим химическим свойствам, с практически одинаковыми по размерам молекулами, например: хлорбензол — бромбензол; 1,1-дихлорэтилен — 1,2-дихлорэтилен; H_2O — D_2O и другие системы с компонентами, различающимися по изотопному составу.

Растворы с положительными отклонениями от закона Рауля образуются при смешении компонентов, в которых взаимодействие однородных молекул больше, чем разнородных. Поэтому в таких растворах наблюдается тенденция к образованию (хотя и непрочных) ассоциатов из одинаковых молекул (например, димеров). Такие растворы образуются в системах: ацетон — сероуглерод; бензол — ацетон; вода — этанол; хлороформ — тетра-хлорметан.

Наконец, растворы с отрицательными отклонениями от закона Рауля образуются из компонентов, имеющих тенденцию

к образованию ассоциатов из разнородных молекул. Например, при смешении ацетона и хлороформа возникает водородная связь между атомом кислорода ацетона и атомом водорода хлороформа $(\text{CH}_3)_2\text{CO}\dots\text{HCCl}_3$. Другими примерами растворов, дающих отрицательные отклонения, могут служить вода — хлорид водорода; хлороформ — бензол; хлороформ — этанол.

§ 3. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА

Для построения термодинамики растворов надо прежде всего получить формулу для химического потенциала компонента раствора. Проще всего начать решение этой задачи с i -го компонента идеального раствора.

При равновесии химический потенциал любого вещества один и тот же во всех сосуществующих фазах. Поэтому химический потенциал компонента жидкого раствора равен его химическому потенциалу в насыщенном паре. Но этот последний равен, считая насыщенный пар идеальным газом:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i \quad (\text{V.3.1})$$

Если раствор идеален, то $p_i = x_i p_i^0$ и, следовательно,

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i^0 + RT \ln x_i \quad (\text{V.3.2})$$

Так как давление насыщенного пара данного чистого компонента зависит только от температуры, то сумма двух первых слагаемых в (V.3.2) есть функция только температуры. Обозначим ее через $\mu_i^\ominus(T)$:

$$\mu_i^\ominus(T) = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i^0 \quad (\text{V.3.3})$$

Окончательно для химического потенциала компонента идеального раствора имеем:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln x_i \quad (\text{V.3.4})$$

Можно было бы принять формулу (V.3.4) за определение понятия «идеальный раствор». В этом случае закон Рауля являлся бы следствием. Вся термодинамика идеальных растворов может быть построена на основе уравнения (V.3.4).

В 20-х годах XX в. Дж. Льюис предложил обобщение этого уравнения, позволяющее построить термодинамику не только идеальных, но и реальных растворов. С этой целью он ввел новую функцию от концентрации компонента раствора, получающую название «активность» этого компонента и обозначаемую символом a_i . Эта функция по определению должна удовлетворять следующему условию: подстановка активности a_i вместо молярной доли x_i в уравнение (V.3.4) делает это уравнение и все следствия из него справедливыми для любого реального раствора.

Дж. Льюис ввел еще одну функцию γ_i , определяемую простым уравнением

$$\gamma_i = a_i / x_i \quad (\text{V.3.5})$$

Другими словами, функция γ_i , названная коэффициентом активности i -го компонента, показывает, во сколько раз активность компонента в данном растворе отличается от его молярной доли. Таким образом, по Дж. Льюису, химический потенциал i -го компонента в любом реальном растворе равен:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln a_i = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \gamma_i x_i \quad (\text{V.3.6})$$

Само собой разумеется, что введение функций a_i и γ_i имеет смысл только в том случае, если указан способ их нахождения.

Из уравнений (V.3.1), (V.3.3) и (V.3.4) как следствие вытекает закон Рауля для идеальных растворов:

$$p^{\text{id}} = xp^0 \quad (\text{V.3.7a})$$

По определению, если заменить в этом уравнении x на $a = \gamma x$, то уравнение остается справедливым для давления пара p^r компонента реального раствора:

$$p^r = \gamma xp^0 \quad (\text{V.3.7б})$$

Деля (V.3.7б) на (V.3.7a), получим:

$$\gamma = p^r / p^{\text{id}} \quad (\text{V.3.8})$$

На рисунке 19 показан способ нахождения коэффициента активности γ , а следовательно, и самой активности a , основанный на уравнении (V.3.8). Уравнение (V.3.7б) является обобщенным законом Рауля, справедливым для любого раствора. Очевидно, что в идеальном растворе $\gamma = 1$ и $a = x$; в растворах с положительными отклонениями от закона Рауля $\gamma > 1$ и $a > x$; в растворах с отрицательными отклонениями $\gamma < 1$ и $a < x$.

§ 4. ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

Входящие в любые термодинамические уравнения величины описывают свойства системы. Эти свойства разделяются на интенсивные и экстенсивные. Первая группа свойств (температура, давление, концентрация, химические потенциалы и др.) характеризуется тем, что при равновесии каждое интенсивное свойство имеет одно и то же значение во всех точках системы. Эти значения не зависят от масс компонентов системы. Вторая

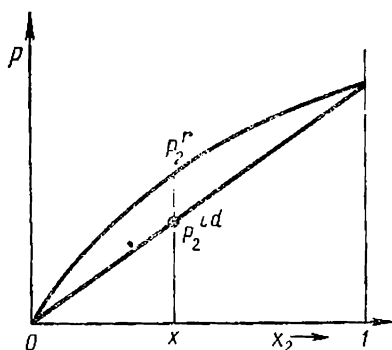


Рис. 19. Определение коэффициента активности γ_2 по кривой парциального давления пара компонента 2 для реального раствора: $\gamma_2 = p_2^r / p_2^{\text{id}}$.

группа свойств (объем, энтропия, внутренняя энергия, энергия Гельмгольца или Гиббса и др.) характеризуется тем, что они аддитивны, т. е. их значение для системы в целом равно сумме их значений для отдельных частей системы.

▼ Возникает вопрос: если система представляет собой раствор, то можно ли разделить любое экстенсивное свойство системы на слагаемые, относящиеся к каждому отдельному компоненту этого раствора? Легко понять, что в общем случае такое разделение невозможно. В самом деле, допустим, что смешаны n_1 моль первого жидкого компонента (объем V_1^0) и n_2 моль второго (объем V_2^0); образовался раствор с объемом V , который в общем случае не равен сумме объемов компонентов $V \neq V_1^0 + V_2^0$. Можно ли все-таки «разделить» V на слагаемые, относящиеся к каждому компоненту отдельно? Конечно, нельзя. Ведь каждый компонент распределен равномерно по всему объему V . Так же обстоит дело и с любой другой экстенсивной величиной. Как же оценить значение такого свойства для раствора, образованного из n_1 моль первого, n_2 моль второго, ..., n_i моль i -го компонента, имеющих до смешения вполне определенные значения этого свойства.

Рассмотрим эту задачу в общем виде. Какое-то экстенсивное свойство системы в целом Ψ в общем случае не равно сумме Ψ_i^0 (здесь Ψ_i^0 — значение свойства для индивидуального i -го компонента):

$$\Psi \neq \sum_i \Psi_i^0 = \sum_i n_i \psi_i^0 \quad (\text{V.4.1})$$

(строчными буквами обозначены молярные значения свойства ψ_i^0). Очевидно, что Ψ есть функция n_1, n_2, \dots, n_k и параметров состояния. В качестве таковых выберем температуру и давление. Такой выбор хотя и произволен, но очень удобен вследствие того, что, как правило, изучение растворов производится при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$ (чаще всего при атмосферном давлении, равном 0,1 МПа):

$$\Psi = \Psi(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (\text{V.4.2})$$

Следовательно,

$$d\Psi = \left(\frac{\partial\Psi}{\partial T}\right)_{p, n_1, n_2, \dots} dT + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2, \dots} dp + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial n_1}\right)_{p, T, n_{j \neq 1}} dn_1 + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial n_2}\right)_{p, T, n_{j \neq 2}} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial n_k}\right)_{p, T, n_{j \neq k}} dn_k \quad (\text{V.4.3})$$

В этом уравнении подстрочные индексы вида $n_{j \neq i}$ означают, что соответствующая частная производная берется при всех n постоянных, кроме n_k , по которому производится дифференцирование.

Обозначим частную производную любого экстенсивного свойства системы Ψ по числу молей n_i i -го компонента при постоянных значениях p , T и всех остальных $n_{j \neq i}$ символом $\bar{\psi}_i$:

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \bar{\psi}_i \quad (\text{V.4.4})$$

Функция $\bar{\psi}_i$ называется парциальным молярным значением свойства Ψ для i -го компонента.

Парциальное молярное значение свойства $\bar{\psi}_i$ для i -го компонента равно изменению свойства Ψ всей системы в целом при изменении числа молей i -го компонента на dn_i при условии постоянства температуры, давления и чисел молей всех остальных компонентов.

Из (V.4.3) и (V.4.4) при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$ следует:

$$d\Psi = \sum_i \left(\frac{\partial \Psi}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_{j \neq i}} dn_i = \sum_i \bar{\psi}_i dn_i \quad (\text{V.4.5})$$

Величины $\bar{\psi}_i$ являются интенсивными величинами. Поэтому можно интегрировать (V.4.5) при постоянных значениях всех $\bar{\psi}_i$ (интегрирование в этом случае означает увеличение всех n_i без изменения свойств раствора):

$$\Psi = \sum_i \int_0^{n_i} \bar{\psi}_i dn_i = \sum_i n_i \bar{\psi}_i \quad (\text{V.4.6})$$

Таким образом, если в (V.4.1) заменить все ψ_i^0 (молярные значения свойства Ψ для индивидуальных компонентов) на $\bar{\psi}_i$ (парциальные молярные значения свойства Ψ для компонентов раствора), то неравенство (V.4.1) превратится в равенство (V.4.6).

В некоторых частных случаях (например, для объема V или энтальпии H идеального раствора) величины ψ_i^0 равны величинам $\bar{\psi}_i$. Это вытекает из того, что средние потенциальные энергии молекул идеального раствора равны средним потенциальным энергиям молекул чистых компонентов. Поэтому идеальные растворы образуются без изменения энтальпии и объема:

$$V^{\text{id}} = \sum_i n_i v_i^0 \quad \text{и} \quad H^{\text{id}} = \sum_i n_i h_i^0 \quad (\text{V.4.7})$$

Этот вывод, однако, несправедлив для энтропии и энергии Гельмгольца или Гиббса, так как даже в идеальных растворах для этих свойств остается справедливым неравенство (V.4.1). ▲

Из всех парциальных молярных величин особо важную роль играют химические потенциалы, которые являются парциальными молярными значениями энергии Гиббса. В самом деле, по определению

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \bar{g}_i \quad (\text{V.4.8})$$

Легко показать, что все термодинамические соотношения, выведенные в главах I—III для однокомпонентных систем,

остаются справедливыми и для растворов при условии замены молярных экстенсивных свойств индивидуальных компонентов на парциальные молярные значения этих свойств для компонентов раствора. Например, для однокомпонентной системы

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n \cdot \partial T}\right)_p = \frac{d}{dn} \left(\frac{dG}{dT}\right)_p = -\frac{dS}{dn} = -\bar{s}^0,$$

где s^0 — молярное значение энтропии.

Для раствора

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial T}\right)_{p, n_{j \neq i}} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)\right]_{p, n_{j \neq i}} = -\frac{\partial S}{\partial n_i} = -\bar{s}_i,$$

где \bar{s}_i — парциальная молярная энтропия i -го компонента раствора.

§ 5. УРАВНЕНИЯ ГИББСА — ДЮГЕМА — МАРГУЛЕСА

Для термодинамики растворов большое значение имеют уравнения, носящие имена Гиббса — Дюгема и Гиббса — Дюгема — Маргулеса. Эти уравнения устанавливают связь между химическими потенциалами, а также между парциальными давлениями в насыщенном паре для различных компонентов раствора. Рассмотрим их на примере бинарных растворов.

Исходным пунктом будет одно из фундаментальных уравнений химической термодинамики [см. уравнение (I.13.14)]:

$$dG = -SdT + vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (\text{V.5.1})$$

При $p, T = \text{const}$ для бинарного раствора

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (\text{V.5.2})$$

Интегрируя это уравнение при постоянных значениях μ_1 и μ_2 , получим:

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 \quad (\text{V.5.3})$$

и, следовательно,

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 \quad (\text{V.5.4})$$

Из (V.5.2) и (V.5.4) вытекает:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0; \quad d\mu_1 = -\frac{n_2}{n_1} d\mu_2 \quad (\text{V.5.5})$$

Это уравнение называется уравнением Гиббса — Дюгема. Оно связывает изменения химических потенциалов компонентов раствора.

В общем случае, для реальных растворов [см. уравнение (V.3.6)]:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \gamma_i x_i = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln a_i$$

Дифференцируя это уравнение (при $T = \text{const}$), получим:

$$d\mu_i = RT d \ln \gamma_i x_i = RT d \ln a_i \quad (\text{V.5.6})$$

Подстановка $d\mu_i$ в уравнение (V.5.5) дает:

$$n_1 d \ln a_1 = -n_2 d \ln a_2; d \ln a_1 = -\frac{n_2}{n_1} d \ln a_2 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln a_2 \quad (\text{V.5.7})$$

Далее,

$$n_1 d \ln \gamma_1 x_1 + n_2 d \ln \gamma_2 x_2 = 0, \quad (\text{V.5.8})$$

или (так как $x_2 = 1 - x_1$)

$$n_1 d \ln \gamma_1 + n_2 d \ln \gamma_2 = 0, \quad (\text{V.5.9})$$

учитывая, что $x_i = n_i / \sum n_n$, имеем

$$d \ln \gamma_1 = -\frac{n_2}{n_1} d \ln \gamma_2 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln \gamma_2 \quad (\text{V.5.10})$$

Наконец, свяжем друг с другом изменения парциальных давлений компонентов раствора в насыщенном паре. При $T = \text{const}$ и в предположении, что насыщенный пар может рассматриваться как идеальный газ (в противном случае в уравнениях следует вводить летучести компонентов вместо парциальных давлений), можно написать:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i$$

[см. уравнение (V.3.1)]. Отсюда

$$d\mu_i = RT d \ln p_i \quad (\text{V.5.11})$$

Подставляя это значение в (V.5.5), получим уравнение Гиббса — Дюгема — Маргулеса:

$$d \ln p_1 = -\frac{n_2}{n_1} d \ln p_2 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln p_2 \quad (\text{V.5.12})$$

При помощи выведенных уравнений решаются многие важные задачи теории растворов.

§ 6. БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ

Рассмотрим еще один класс растворов, имеющих огромное значение как в химической практике, так и в общей теории растворов. Речь идет о таких системах, в которых молярная доля одного из компонентов (растворителя) x_1 очень близка к единице, а следовательно, молярная доля растворенных веществ много меньше единицы $x_2 \ll 1$ (для простоты ограничимся бинарными системами). Такие растворы называются разбавленными. Теория подобных растворов, которая будет развита в этом параграфе, соблюдается вполне строго, когда x_2 лишь ничтожно (в пределе бесконечно мало) отличается от нуля. В этом случае растворы называются бесконечно разбавленными. Однако анализ большого экспериментального материала показывает, что с вполне удовлетворительной точностью теория оказывается справедливой до $x_2 \approx 0,01$.

В бесконечно разбавленных растворах молекулы растворенного вещества в среднем находятся столь далеко друг от друга, что в ближайшем окружении каждой такой молекулы находятся только молекулы растворителя. Поэтому средняя потенциальная энергия молекул растворенного вещества в таких растворах зависит только от взаимодействия разнородных молекул, а молекул растворителя — только от взаимодействия однородных молекул. Эти энергии не зависят от концентрации раствора. Таким образом, в бесконечно разбавленных растворах средняя потенциальная энергия молекул, подобно идеальным растворам, постоянна, но в отличие от идеальных растворов она для растворенного вещества не равна средней потенциальной энергии молекул в чистом компоненте.

Вследствие этого при образовании бесконечно разбавленного раствора энтальпия системы изменяется (тепловой эффект образования такого раствора в отличие от идеальных растворов не равен нулю). Однако в пределах $0 < x_2 \leq 0,01$ энтальпия остается постоянной, т. е. теплота разбавления такого раствора равна нулю: $dH / dx_1 = 0$.

При переходе молекул растворенного вещества из бесконечно разбавленного раствора в пар им приходится преодолевать энергию, не зависящую от концентрации. Поэтому парциальное давление растворенного вещества в насыщенном паре в этом случае пропорционально концентрации этих молекул в растворе:

$$p_2 = kx_2 \quad (\text{V.6.1})$$

Уравнение (V.6.1) очень похоже на закон Рауля для идеальных растворов [уравнение (V.2.1)]. Однако между этими двумя уравнениями имеется принципиальное различие: коэффициент пропорциональности k в (V.6.1) не равен давлению насыщенного пара растворенного вещества в индивидуальном состоянии, как в законе Рауля.

Уравнение (V.6.1) получило название закона Генри по аналогии с давно известным, установленным В. Генри правилом, что растворимость любого газа в жидкости пропорциональна его давлению. Коэффициент k в уравнении (V.6.1) называется коэффициентом Генри. Этот коэффициент может быть как больше, так и меньше, чем p_2^0 . Если же в каком-то растворе k равно p_2^0 , то такой бесконечно разбавленный раствор является одновременно идеальным раствором.

Бесконечно разбавленный раствор представляет собой почти чистый растворитель. В ближайшем окружении каждой молекулы растворителя практически полностью отсутствуют молекулы растворенного вещества. Поэтому средняя потенциальная энергия молекул растворителя в таком растворе не зависит от концентрации и равна потенциальной энергии молекул в чистом растворителе. Следовательно, парциальное давление раствори-

теля в насыщенном паре над бесконечно разбавленным раствором отличается от давления пара чистого растворителя только вследствие его концентрации. Другими словами, для растворителя в бесконечно разбавленном растворе соблюдается закон Рауля:

$$p_1 = p_1^0 x_1 \quad (\text{V.6.2})$$

Таким образом, в бесконечно разбавленных растворах справедливы одновременно закон Генри для растворенного вещества и закон Рауля для растворителя.

§ 7. ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И СТАНДАРТНЫЕ СОСТОЯНИЯ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА

В § 3 этой главы были получены формулы для химического потенциала компонентов идеального раствора, а также были введены понятия активности и коэффициентов активности как меры отклонения от идеальности. Все рассуждения в § 3 были основаны на том, что в выражении для химического потенциала компонента раствора, находящегося в состоянии насыщенного пара, парциальное давление заменялось его значением из закона Рауля.

Несмотря на логическую безупречность всех положений § 3, свойства бесконечно разбавленных растворов показывают, что эта схема не всегда удобна. В самом деле, для растворенного вещества в таком растворе соблюдается не закон Рауля, а закон Генри. Поэтому представляется вполне естественным и целесообразным построить термодинамику растворенного вещества на основе именно закона Генри.

Исходное положение будет неизменно. Химический потенциал компонента раствора равен его химическому потенциалу в насыщенном паре:

$$\mu_2 = \mu_2^0(T) + RT \ln p_2 \quad (\text{V.7.1})$$

Значение p_2 выражаем не через закон Рауля, а через закон Генри $p_2 = kx_2$:

$$\mu_2 = \mu_2^0(T) + RT \ln k + RT \ln x_2 \quad (\text{V.7.2})$$

Так как для данного раствора k зависит только от температуры, то введем обозначение:

$$\mu_2^*(T) = \mu_2^0(T) + RT \ln k \quad (\text{V.7.3})$$

Следовательно,

$$\mu_2 = \mu_2^*(T) + RT \ln x_2 \quad (\text{V.7.4})$$

Сравним это уравнение с уравнением (V.3.4):

$$\mu_2 = \mu_2^0(T) + RT \ln x_2 \quad (\text{V.7.5})$$

Если $x_2 = 1$ (чистый компонент), то $\ln x_2 = 0$ и поэтому химический потенциал чистого компонента в первом случае (V.7.5) равен:

$$\mu_2 = \mu_2^{\ominus}(T) = \mu_2^{\circ}(T) + RT \ln p_2^{\circ}, \quad (\text{V.7.6})$$

а во втором случае (V.7.4)

$$\mu_2 = \mu_2^*(T) = \mu_2^{\circ}(T) + RT \ln k \quad (\text{V.7.7})$$

Для растворов, не подчиняющихся закону Рауля, было введено понятие активности

$$\mu_2 = \mu_2^{\ominus}(T) + RT \ln a_2 \quad (\text{V.7.8})$$

Чтобы выразить неподчинение раствора закону Генри, следует иначе определять понятие активности:

$$\mu_2 = \mu_2^*(T) + RT \ln a_2^* \quad (\text{V.7.9})$$

Уравнения (V.7.4) и (V.7.9), основанные на законе Генри, удобнее для растворенного вещества, чем уравнения (V.7.5) и (V.7.8), основанные на законе Рауля, которые в свою очередь удобнее для растворителя.

Сделаем следующий шаг. В исходном уравнении (V.7.1) численное значение члена $\mu_i^{\circ}(T)$ неизвестно. Так как этот член входит в качестве слагаемого в $\mu_i^{\ominus}(T)$ и в $\mu_i^*(T)$, то численные значения этих членов также неизвестны. Однако ни в одной задаче теории растворов эти численные значения не нужны. Поэтому можно придать функциям $\mu_i^{\ominus}(T)$ и $\mu_i^*(T)$ совершенно произвольные численные значения и отсчитывать значения химических потенциалов от этих выбранных чисел. Конечно, проще всего выбрать для $\mu_i^{\ominus}(T)$ и $\mu_i^*(T)$ значения нуля. В этом случае члены $\mu_i^{\ominus}(T)$ и $\mu_i^*(T)$ служат своеобразными уровнями отсчета для химических потенциалов.

Возникает вопрос: в каком состоянии данный компонент имеет химический потенциал, равный нулю? Ответ вытекает непосредственно из уравнений (V.7.5) и (V.7.4). Если для $\mu_i^{\ominus}(T)$ или для $\mu_i^*(T)$ выбрать значение нуля, то химический потенциал будет равен нулю при $x_i = 1$, т. е. для чистого i -го компонента. Несмотря на то что в обоих случаях $\mu_i = 0$ при $x_i = 1$, это все же будет соответствовать различным состояниям. Если принять, что $\mu_i^{\ominus} = 0$, то химический потенциал i -го компонента равен нулю, когда этот компонент находится в чистом состоянии в равновесии со своим насыщенным паром. Если же принять $\mu_i^* = 0$, то соответствующим состоянием будет гипотетическое, не реализуемое на практике состояние чистого компонента в равновесии с паром, давление которого равно коэффициенту Генри k . В обоих случаях состояние компонента, при котором его химический потенциал равен нулю, называ-

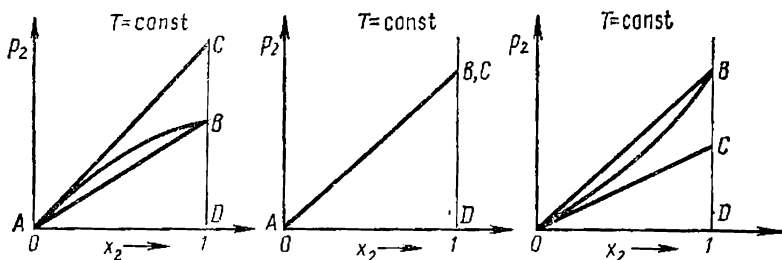


Рис. 20. Сопоставление законов Рауля и Генри: прямые AB — закон Рауля; прямые AC — закон Генри; отрезки DB — p_2^0 ; отрезки DC — k .

ется стандартным состоянием, а члены $\mu_i^\ominus(T)$ или $\mu_i^*(T)$ называются стандартной частью химического потенциала.

Таким образом, существуют два способа выбора стандартного состояния, от которого ведется отсчет химического потенциала:

1) За стандартное состояние принимается состояние чистого компонента в равновесии с паром при давлении p^0 . В этом случае идеальный раствор по определению подчиняется закону Рауля $p = p^0 x$; коэффициент активности в реальном растворе $\gamma = p / x p^0$, а сама активность $a = p / p^0$.

2) За стандартное состояние принимается гипотетическое состояние чистого компонента, находящегося в равновесии с паром, давление которого равно коэффициенту Генри k . В этом случае коэффициент активности γ^* равен единице при соблюдении закона Генри. Если закон Генри не соблюдается, то $\gamma_i^* = \frac{p_i}{xk}$, а активность $a_i^* = p_i / k$.

Если для обоих компонентов раствора выбирается стандартное состояние по первому условию, то такая стандартизация называется симметричной. В общем случае такая стандартизация удобнее и естественнее. Однако для разбавленных растворов удобнее вторая, т. е. несимметричная, стандартизация: для растворителя — в соответствии с законом Рауля, для растворенного вещества — в соответствии с законом Генри.

На рисунке 20 проведено сопоставление законов Рауля и Генри для случаев: $k > p^0$, $k = p^0$ и $k < p^0$. Рисунок 21 поясняет несимметричный способ стандартизации химических по-

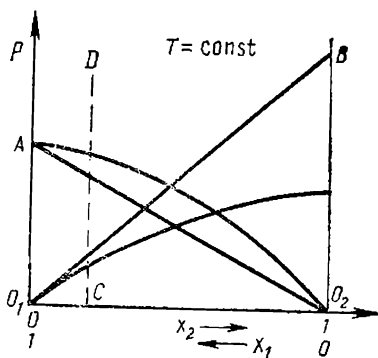


Рис. 21. Несимметричная стандартизация химических потенциалов. Прямая O_1B — закон Генри для растворенного вещества; прямая O_2A — закон Рауля для растворителя. Область левее CD — разбавленные растворы.

тенциалов. Кривые линии на этом рисунке — это функции $p_1 = f_1(x_1)$ и $p_2 = f_2(x_2)$ (при положительных отклонениях от закона Рауля). Прямая O_2A — закон Рауля для растворителя; прямая O_1B — закон Генри для растворенного вещества. Точка A — стандартное состояние растворителя; точка B — растворенного вещества. Область разбавленных растворов расположена левее прямой CD .

При стандартизации по закону Рауля коэффициент активности γ_i стремится к единице, когда молярная доля x_i стремится к единице. При стандартизации по закону Генри γ_i^* стремится к единице, когда x_i стремится к нулю.

Для разбавленных растворов удобнее несимметричная стандартизация; за пределами области разбавленных растворов симметричный способ стандартизации химических потенциалов, безусловно, предпочтительнее.

§ 8. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ И ДАВЛЕНИЯ ПАРА БИНАРНОГО РАСТВОРА ОТ ЕГО СОСТАВА

Искомую зависимость для идеального раствора легко получить, исходя из закона Рауля $p_i = p_i^0 x_i$, где x_i — молярная доля i -го компонента в жидкой фазе.

▼ Обозначим через y_i молярную долю этого компонента в равновесном паре, а через $P = p_1 + p_2$ — суммарное давление пара:

$$y_2 = \frac{p_2}{P} = \frac{p_2}{p_1 + p_2} = \frac{x_2 p_2^0}{x_1 p_1^0 + x_2 p_2^0} = \frac{x_2}{(1-x_2) \frac{p_1^0}{p_2^0} + x_2} \quad (\text{V.8.1})$$

Если $p_1^0 = p_2^0$, то $y_2 = x_2$. Если же давления насыщенного пара обоих чистых компонентов p_1^0 и p_2^0 не равны друг другу, то $y_2 \neq x_2$. Это неравенство и по давности справедливо для общего случая реальных растворов. Из (V.8.1) следует также, что с ростом x_2 растет y_2 . Следовательно, $dp_2 / dx_2 > 0$. Это справедливо для всех растворов.

Связь между составом пара y_i и составом жидкости x_i для любого раствора может быть получена из уравнения Гиббса — Дюгема — Маргулеса (V.5.12):

$$d \ln p_1 = - \frac{x_2}{x_1} d \ln p_2, \text{ или } dp_1 = - \frac{x_2}{1-x_2} \frac{p_1}{p_2} dp_2 \quad (\text{V.8.2})$$

Так как $p_1 + p_2 = P$, то $dp_1 = dP - dp_2$. Следовательно,

$$dP = \left[- \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{p_1}{p_2} + 1 \right] dp_2 = \left[- \frac{x_2}{1-x_2} \cdot \frac{1-y_2}{y_2} + 1 \right] dp_2 \quad (\text{V.8.3})$$

Отсюда следует:

$$\frac{dP}{dx_2} = \left[-\frac{x_2}{1-x_2} \cdot \frac{1-y_2}{y_2} + 1 \right] \frac{dp_2}{dx_2} \quad (\text{V.8.4})$$

Так как $dp_2 / dx_2 > 0$, то если $dP / dx_2 > 0$ (общее давление растет с добавлением компонента 2), получим:

$$\left[-\frac{x_2}{1-x_2} \cdot \frac{1-y_2}{y_2} + 1 \right] > 0$$

Из последнего неравенства вытекает, что в этом случае $x_2 < y_2$ (равновесный пар богаче компонентом 2, чем жидкий раствор). Наоборот, если $dP / dx_2 < 0$, то $x_2 > y_2$; наконец, если $dP / dx_2 = 0$, то $x_2 = y_2$. ▲

Эти свойства растворов были найдены экспериментально в 1881 г. Д. П. Коноваловым. Так как они являются следствием уравнения Гиббса — Дюгема — Маргулеса, то они называются законами Гиббса — Коновалова. Сформулируем эти законы:

1. Равновесный пар богаче тем компонентом, прибавление которого к системе повышает общее давление пара.

2. Если зависимость $P = f(x_2)$ имеет при каком-то x экстремальную точку (максимум или минимум), то при этом состав жидкого раствора и равновесного пара одинаковы.

Математически эти законы могут быть написаны следующим образом:

1. Если $dP / dx_i > 0$, то $y_i > x_i$.

2. Если $dP / dx_i = 0$, то $y_i = x_i$. Оба эти правила, как было показано, вытекают из уравнения (V.8.4).

На рисунке 22, а представлена зависимость температур кипения раствора от состава жидкости и от состава равновесного пара, а на рисунке 22, б — зависимость суммарного давления пара над раствором от состава жидкости и от состава пара.

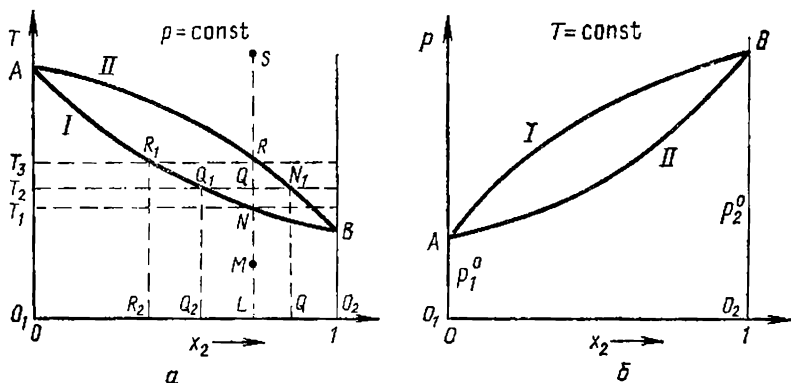


Рис. 22. Зависимость температуры кипения от состава (а) и давления насыщенного пара от состава (б).

Рассмотрим сначала рисунок 22, а. Предполагается, что гидростатическое давление, под которым находится раствор, постоянно. (Подчеркнем, что речь идет не о давлении пара, а о том давлении, под которым находится раствор. Например, в случае, когда раствор находится в открытом сосуде, это атмосферное давление.) По оси абсцисс отложен состав системы, а по оси ординат — температура. Точка O_1 — чистый первый компонент; точка O_2 — чистый второй компонент. Жидкость кипит при той температуре, когда давление пара равно внешнему давлению. O_1A — это температура кипения чистого компонента 1; O_2B — температура кипения компонента 2. Кривая I — зависимость температуры кипения раствора от состава жидкой фазы. Точка M соответствует некоторому исходному состоянию жидкого раствора состава $x_2 = O_1L$ при температуре ниже температуры кипения. При повышении температуры вплоть до температуры кипения при постоянном составе процесс изобразится отрезком MN. Точка N — начало кипения. Так как при увеличении x_2 (сдвиг вправо) температура кипения в данном примере понижается, то полное давление пара P с ростом x_2 растет. По первому закону Коновалова равновесный пар в этом случае богаче жидкости в отношении компонента 2. Поэтому состав пара при этой температуре богаче компонентом 2. Так как при испарении пар обогащается компонентом 2, то жидкость обедняется им. При повышении температуры выше T_1 система из однофазной (жидкость) становится двухфазной (жидкость + пар). В точке Q, например, при равновесии будут находиться жидкость состава O_1Q_2 и пар состава O_1Q_3 . При дальнейшем повышении температуры в точке R вся жидкость перейдет в пар и система снова станет однофазной. Выше температуры T_3 , например в точке S, система будет представлять собой однофазный перегретый пар.

Таким образом, на нашем рисунке вся область ниже кривой I соответствует однофазной системе — жидкий раствор; область выше кривой II — однофазная система — перегретый пар; кривая II — зависимость температуры кипения от состава пара; область между кривыми I и II — двухфазная система — жидкость + пар.

Совершенно так же можно проследить за состоянием системы по диаграмме состав — давление пара при постоянной температуре (рис. 22, б). Очевидно, что в этом случае однофазная жидкость располагается выше кривой I, однофазный пар — ниже кривой II, а область между этими кривыми соответствует двухфазной системе жидкость + пар.

На рисунке 22, б представлена система, в которой на кривой зависимости давления пара от состава жидкого раствора (кривая I) нет экстремальных точек. Однако в реальных растворах отклонения от закона Рауля могут быть так велики, что на этой кривой появятся экстремумы. При положительных отклонениях это будет максимум [соответственно на кривой $T_{\text{кип}} = f(x)_p$

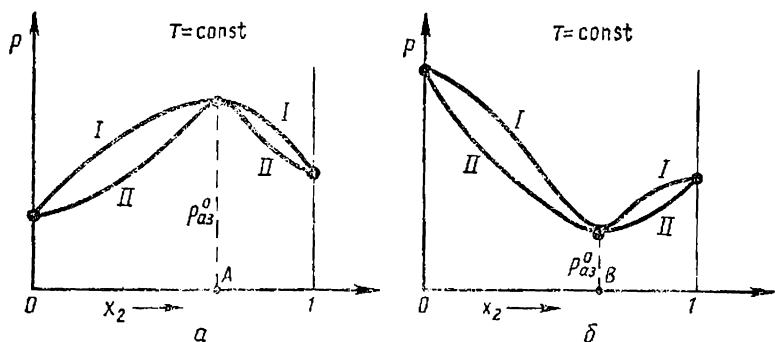


Рис. 23. Азеотропный раствор с максимальным давлением пара (а) и с минимальным давлением пара (б).

(рис. 22, а) это будет минимум]; при отрицательных отклонениях — минимум на кривой $P = F(x)_T$ [или максимум на кривой $T_{\text{мин}} = f(x)_p$].

Оба эти случая показаны на рисунках 23, а и 23, б (для кривой $P = F(x)_T$). В соответствии со вторым законом Коновалова в экстремальных точках составы жидкого раствора и насыщенного пара совпадают. Растворы, соответствующие этим точкам, называются азеотропными. Их свойства были всесторонне изучены М. С. Вревским, который установил следующие правила (законы Вревского) о температурной зависимости состава азеотропов. С ростом температуры азеотроп, характеризующийся максимумом на кривой общего давления, обогащается тем компонентом, парциальная молярная энтальпия испарения которого больше. Наоборот, если на кривой общего давления имеется минимум, азеотроп обогащается компонентом, имеющим меньшую парциальную молярную энтальпию испарения.

§ 9. ПЕРЕГОНКА РАСТВОРОВ

Перевод жидкого раствора в пар с последующей конденсацией может в некоторых случаях привести к частичному или практически полному разделению компонентов. Рассмотрим этот процесс подробнее. В § 8 было показано, что насыщенный пар над раствором обогащен тем компонентом, прибавление которого к системе повышает общее давление. Мерой этого обогащения служит коэффициент разделения α , равный

$$\alpha_2 = \frac{x_1 y_2}{x_2 y_1} \quad (\text{V.9.1})$$

Для идеального раствора α_2 равно p_2^0 / p_1^0 .

В самом деле, по закону Рауля $p_i = y_i \cdot P = x_i p_i^0$. Подставляя значения $y_i = p_i / P$ и $x_i = p_i / p_i^0$ в (V.9.1), получим:

$$\alpha_2 = \frac{(p_1/p_1^0)(p_2/P)}{(p_2/p_2^0)(p_1/P)} = \frac{p_2^0}{p_1^0} = \text{const} \quad (\text{V.9.2})$$

Если отклонения от закона Рауля невелики, то $\alpha_2 \approx \frac{p_2^0}{p_1^0} = \text{const}$.

Из рисунка 22, а было видно, что если переводить в пар раствор в точке N при температуре T_1 , то раствор обедняется более летучим компонентом и температура кипения повышается. Когда температура поднимется до T_3 , весь раствор превратится в пар (точка R), состав которого равен составу исходного раствора. Если сконденсировать этот пар, то, очевидно, будет получен исходный раствор. Такая перегонка называется простой перегонкой, не приводящей к разделению компонентов. Иное дело, если каждую порцию раствора, переведенную в пар, отделять после конденсации от исходной жидкости, снова испарять, опять конденсировать, опять отделять от жидкости и т. д. В этом случае возможно частичное или полное разделение компонентов.

Рассмотрим сначала раствор, не образующий азеотроп (рис. 24). Точка A_0 представляет собой исходный раствор состава x_2^0 ; точка B_0 — равновесный пар состава y_2^0 . Конденсация этого пара приводит к жидкому раствору состава $x_2^1 = y_2^0$ (точка C); испарим этот раствор. Образуется пар (точка D) состава $y_2^1 = x_2^1$; конденсация этого пара дает жидкость (точка E) состава $x_2^2 = y_2^1$ и т. д. Очевидно, что, повторяя достаточное число раз этот процесс, можно прийти сколько угодно близко к точке O_1 , т. е. к чистому второму компоненту при температуре его кипения. При каждом акте испарения жидкость обедняется компонентом 2 и поэтому кипит при более высокой температуре. Состояние этой жидкости выражается точкой A_1 . Проводя с этой жидкостью такую же последовательность процессов испарение — конденсация, можно снова получить в последнем конденсате чистый компонент 2, а сама жидкость при этом сместится из точки A_1 в точку A_2 . Таким образом, жидкость будет все время приближаться по составу к чистому, менее летучему компоненту 1 при температуре его кипения (точка O_2). В результате исходный раствор разделяется на чистые компоненты. Этот процесс разделения жидких растворов на компоненты называется дробной перегонкой или ректификацией.

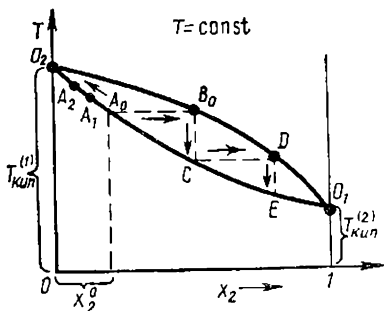


Рис. 24. Дробная перегонка раствора.

Для идеального или мало отличающегося от него реального раствора $\alpha = \text{const}$. Поэтому после n -кратного повторения процесса испарение — конденсация получается:

$$y_2^n / y_1^{(n)} = \alpha_2^n (x_2^0 / x_1^0) \quad (\text{V.9.3})$$

А так как по предположению компонент 2 более летуч, то $\alpha_2 > 1$. И поэтому при достаточно большом n можно осуществить сколь угодно полное разделение компонентов. Если $\alpha \neq \text{const}$, то для подобного расчета надо знать зависимость α от x .

В технике процесс ректификации проводится в специальных ректификационных колоннах, разделенных по высоте горизонтальными перегородками — «тарелками». Каждый отдельный акт конденсации — испарение происходит на отдельной тарелке. Поэтому число тарелок в колонне равно показателю степени в (V.9.3). Это число определяет эффективность данной колонны и называется числом теоретических тарелок. В лабораторных условиях высокая эффективность процесса разделения достигается применением дефлегматоров.

▼ Рассмотрим теперь дробную перегонку в растворе, образующем азеотроп (рис. 25). Пусть это будет азеотроп с минимумом на кривой зависимости температуры кипения от состава. Исходный раствор изображен точкой A_0 , равновесный пар — точкой B_0 . При повторении тех же процессов, что и в предыдущем случае, отгоняемый пар приходит по пути $A_0 \rightarrow B_0 \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$ и т. д. не к чистому компоненту 2, а к азеотропу в точке $O^{(аз)}$ с температурой $T^{(аз)}$. А жидкость при этом по пути $A_0 \rightarrow A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow$ и т. д. приходит к чистому компоненту 1. Таким образом, для любого исходного раствора, для которого $x_2^{(0)} < x_2^{(аз)}$, в результате дробной перегонки получают чистый компонент 1 при температуре его кипения $T_{\text{кип}}^{(1)}$ и азеотроп при $T^{(аз)}$. Если исходный раствор имеет состав $x_2^{(0)} > x_2^{(аз)}$, то перегонка приводит к чистому компоненту 2 при $T_{\text{кип}}^{(2)}$ и азеотропу при $T^{(аз)}$.

Если бы раствор имел максимум на кривой $T_{\text{кип}} = f(x)$, то при $x_2^{(0)} < x_2^{(аз)}$ отгоняемый и затем конденсируемый пар привел бы к чистому компоненту 1, а жидкость, постепенно обогащаясь компонентом 2, пришла бы к азеотропу. При $x_2^{(0)} > x_2^{(аз)}$ отгоняемый и конденсируемый пар дал бы чистый компонент 2, а жидкость пришла бы к азеотропу.

Итак, для растворов, дающих азеотропы, полное разделение

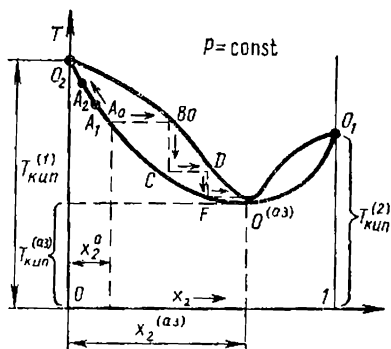


Рис. 25. Дробная перегонка раствора, образующего азеотроп.

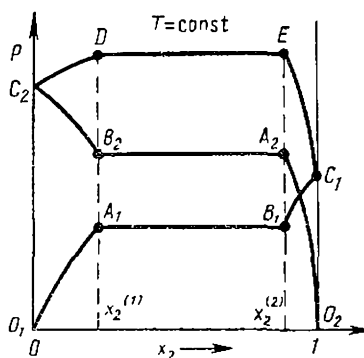


Рис. 28. Давление пара над раствором с ограниченно растворимыми компонентами.

падает до значений B_2A_2 , а парциальное давление пара целевого компонента становится равным A_1B_1 . При этом давлении происходит его перегонка вместе с водяным паром при температуре ниже его нормальной температуры кипения. Например, $T_{\text{кип}}$ анилина равна $189,9^\circ\text{C}$, а с водяным паром он перегоняется при $T_{\text{пер}} = 98,4^\circ\text{C}$; соответственно для фенола $T_{\text{кип}} = 181,4^\circ\text{C}$, а $T_{\text{пер}} = 98,6^\circ\text{C}$, для нитробензола $T_{\text{кип}} = 208,3^\circ\text{C}$, а $T_{\text{пер}} = 99,3^\circ\text{C}$. Если $m_i = M_i n_i$ — массы перегоняемых компонентов, то

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{m_1 M_2}{M_1 m_2}, \text{ или } m_2 = \frac{p_2 M_2}{p_1 M_1} m_1 \quad (\text{V.10.2})$$

▼ Перейдем теперь к рассмотрению равновесия бинарного жидкого раствора с твердой фазой. Если не рассматривать систем, в которых образуются твердые растворы (см. главу IV), то обычно жидкости практически совершенно нерастворимы в твердых телах (точка $x_2^{(2)}$ на рисунке 28 в этом случае сливается с точкой O_2) и поэтому говорят о равновесии раствора с чистым твердым телом. Равновесный раствор, как уже указывалось, называется насыщенным, а концентрация x_2 — растворимостью твердого тела.

Найдем величину растворимости вещества в насыщенном растворе. μ_2 есть функция температуры и концентрации этого раствора $\mu_2 = f(T, x_2)$. Следовательно,

$$\left[d\mu_2 = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_{x_2} dT + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_T dx_2 \right]_p, \quad (\text{V.10.3})$$

или $\left[\frac{d\mu_2}{dT} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_{x_2} + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_T \frac{dx_2}{dT} \right]_p$

При равновесии химический потенциал твердого компонента равен его химическому потенциалу в насыщенном растворе:

$$\mu_{\text{тв}} = \mu_2 \text{ и } \left(\frac{\partial \mu_{\text{тв}}}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_p \quad (\text{V.10.4})$$

Подставляя (V.10.4) в (V.10.3), получим:

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{тв}}}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_{x_2, p} + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_T \left(\frac{\partial x_2}{\partial T} \right)_p \quad (\text{V.10.5})$$

Так как химические потенциалы есть парциальные молярные значения энергии Гиббса G , то их производные по температуре при постоянном давлении равны парциальным молярным энтропиям $(\partial \mu_i / \partial T)_p = -\bar{s}_i$ со знаком «минус». Поэтому

$$-\bar{s}_{10} = -\bar{s}_2 + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{p, T} \cdot \left(\frac{\partial x_2}{\partial T}\right)_p \quad (\text{V.10.6})$$

Найдем теперь значение производной $(\partial \mu_2 / \partial x_2)_{p, T}$. Вследствие того что $\mu_2 = \mu_2^0(T) + RT \ln a_2$, имеем:

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{p, T} = RT \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial T}\right)_{p, T} \quad (\text{V.10.7})$$

Таким образом,

$$-\left(\frac{\partial x_2}{\partial T}\right)_p = \frac{s_{10} - s_2}{RT \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_2}\right)_{p, T}} = \frac{\Delta H_2}{RT^2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_2}\right)_{p, T}}, \quad (\text{V.10.8})$$

где ΔH_2 — теплота, выделяемая при растворении твердого компонента в насыщенном растворе, или парциальная молярная энтальпия этого процесса. Для идеального раствора $a = x$ и $(\partial \ln a_2 / \partial x_2)_{p, T} = x_2^{-1}$. Окончательно

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_2}{RT^2} \quad (\text{V.10.9})$$

Полученное уравнение называется уравнением Шредера. Интегрирование (V.10.9) дает:

$$\ln x_2 = -\frac{\Delta H_2}{RT} + \text{const} \quad (\text{V.10.10})$$

Следовательно, в координатах $\ln x$, T^{-1} уравнение (V.10.10) выразится прямой линией (рис. 29), тангенс угла наклона которой равен $-\Delta H_2/R$.

Растворение твердого вещества в жидкости можно рассматривать как два последовательных процесса: 1) плавление твердого вещества и 2) смешение двух жидкостей. В случае идеальных растворов теплота второго процесса равна нулю, и поэтому $\Delta H_2 = \Delta H_{пл}$, где $\Delta H_{пл}$ — теплота плавления твердого тела. Таким образом, в этом случае

$$\ln x_2 = -\frac{\Delta H_{пл}}{RT} + \text{const} \quad (\text{V.10.11})$$

Дифференциальная теплота растворения в реальном растворе может иметь как положительное, так и отрицательное значение. В самом деле, теплота плавления $\Delta H_{пл}$ всегда положительна, теплота же смешения либо положительна, либо отрицательна, либо равна нулю (идеальный раствор). Она положительна, если энергия, затрачиваемая на разрыв связей в чистых жидкостях, не компенсируется энергией, выделяемой при образовании связей между разнородными молекулами. В про-

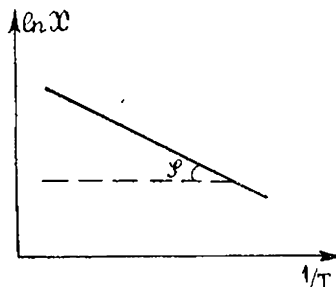


Рис. 29. Зависимость логарифма растворимости от обратной температуры.

тивоположном случае она отрицательна. Даже в этом случае суммарная теплота растворения положительна, так как обычно теплота плавления много больше теплоты смешения. Только при образовании сравнительно прочных сольватов (гидратов) теплота смешения превышает теплоту плавления и суммарная теплота растворения отрицательна. По общим термодинамическим законам (глава III) при $\Delta H_2 > 0$ с ростом температуры растворимость растет; при $\Delta H_2 < 0$ она падает. ▲

§ 11. ТЕМПЕРАТУРА ЗАТВЕРДЕВАНИЯ И ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ РАСТВОРОВ

Сравним температуры затвердевания и кипения раствора и чистого растворителя. Ограничимся при этом разбавленным раствором, в котором растворенное вещество нелетуче и не образует с растворителем твердых растворов.

В главе IV была рассмотрена диаграмма состояния однокомпонентной системы в координатах T, p . На рисунке 30 воспроизведена эта диаграмма для чистого растворителя. Точка O — это тройная точка; линии OA, OB, OC — это соответственно линии равновесия: твердое — пар, жидкость — пар, твердое — жидкость. Пусть в точке E давление равно 0,1 МПа. Следовательно, в точке D растворитель кипит, а в точке F затвердевает. Вследствие очень большой крутизны линии OC температура затвердевания практически совпадает с температурой тройной точки.

Если вместо чистого растворителя рассмотреть раствор с концентрацией $x_2^{(1)}$, то кривая давления пара над этим раствором O_1D_1 будет расположена ниже линии OB . Раствор кипит, когда давление пара равно внешнему давлению (в нашем случае 0,1 МПа). Поэтому точка D_1 — это точка кипения раствора. Так как компоненты нерастворимы друг в друге в твердом состоянии, то линии OC для чистого растворителя и для растворителя в растворе совпадают. В точке O_1 раствор становится насыщенным относительно растворителя, который в этой точке начнет выпадать в твердом состоянии. Температура этой точки — $T_{затв}$ раствора.

При большей концентрации раствора $x_2^{(2)} > x_2^{(1)}$ кривая давления пара O_2B_2 сместится еще сильнее. В точке D_2 такой раствор будет кипеть, в точке O_2 — затвердевать и т. д. Таким образом, раствор кипит при температуре более высокой, чем чистый растворитель, а затвердевает при более низкой температуре; сдвиг этих температур растет с концентрацией.

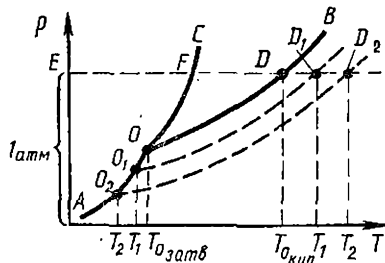


Рис. 30. Диаграмма состояния бинарного раствора.

Изучение смещения (понижения) температуры затвердевания раствора называется криоскопия, а повышения температуры кипения — эбулиоскопия.

Найдем сначала понижение температуры затвердевания раствора $\Delta T_{\text{затв}}$. В разбавленных растворах $\Delta T_{\text{затв}}$ пропорционально концентрации (которую будем выражать в единицах моляльности):

$$\Delta T_{\text{затв}} = K m_2 \quad (\text{V.11.1})$$

Коэффициент K зависит только от природы растворителя и не зависит от природы растворенного вещества. В одномоляльном растворе (1 моль растворен в 1000 г растворителя) $m_2 = 1$, следовательно:

$$\Delta T_{\text{затв}} = K \quad (\text{V.11.2})$$

Поэтому K называется молярным понижением температуры затвердевания или криоскопической постоянной данного растворителя.

▼ Вычислим эту постоянную. Для этого напишем уравнение (V.10.9) для растворителя. Проинтегрируем это уравнение в пределах для x_1 от единицы до $x_1^{(1)}$, для T от T_0 до T_1 (т. е. от точки O до точки O_1). В идеальном растворе вместо ΔH_1 будем писать $\Delta H_{\text{пл}}$:

$$\int_1^{x_1^{(1)}} d \ln x_1 = \int_{T_0}^{T_1} \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT^2} dT, \text{ или } \ln x_1^{(1)} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \cdot \frac{T_0 - T_1}{T_0 T_1} \quad (\text{V.11.3})$$

В уравнении (V.11.3) можно сделать ряд упрощений:

$$\ln x_1 = \ln (1 - x_2) \approx -x_2; \quad T_0 - T_1 \approx \Delta T_{\text{затв}} \quad (\text{V.11.4})$$

$$T_1 T_0 \approx T_0^2$$

Таким образом,

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2 M_1}{g_1} = \frac{M_1}{1000} m_2 = \frac{\Delta H_{\text{пл}} \Delta T_{\text{затв}}}{RT_0^2} \quad (\text{V.11.5})$$

Следовательно,

$$\Delta T_{\text{затв}} = \frac{RT_0^2 M_1}{1000 \Delta H_{\text{пл}}} m_2 \quad (\text{V.11.6})$$

Сравнивая уравнение (V.11.6) с уравнением (V.11.1), получаем окончательно значение K : ▲

$$K = \frac{RT_0^2 M_1}{1000 \Delta H_{\text{пл}}} \quad (\text{V.11.7})$$

Постоянная K имеет размерность кельвин-грамм на моль. Приведем значения K для некоторых растворителей:

Вода	Бензол	Уксусная кислота	Фенол	Нафталин	Камфора
K 1,856	5,146	3,81	6,81	7,14	37,7

Вывод формулы для повышения температуры кипения $\Delta T_{\text{кип}}$ вполне аналогичен. Для разбавленных растворов величина $\Delta T_{\text{кип}}$ пропорциональна концентрации:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E m_2 \quad (\text{V.11.8})$$

Коэффициент пропорциональности E называется молярным повышением температуры кипения или эбуллиоскопической постоянной. В одномолярном растворе ($m_2 = 1$)

$$E = \Delta T_{\text{кип}} \quad (\text{V.11.9})$$

▼ Переход растворителя из жидкой фазы в пар описывается уравнением Клаузиуса — Клапейрона (см. главу IV):

$$\frac{d \ln p_1^0}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2} \quad (\text{V.11.10})$$

По закону Рауля $p_1^0 = p_1/x_1$, и поэтому

$$\frac{d \ln p_1}{dT} - \frac{d \ln x_1}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2} \quad (\text{V.11.11})$$

В нашем случае p_1 постоянно ($p_1 = 0,1$ МПа), и поэтому первое слагаемое в левой части уравнения (V.11.11) равно нулю. Проинтегрируем это уравнение в пределах для x_1 от единицы до $x_1^{(1)}$, для T от $T_{0 \text{ кип}}$ до T_1 :

$$\int_1^{x_1^{(1)}} d \ln \bar{x}_1 = - \int_{T_{0 \text{ кип}}}^{T_1} \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2} dT, \text{ или } \ln x_1^{(1)} = - \frac{\Delta H_{\text{исп}} (T_1 - T_0)}{T_1 T_{0 \text{ кип}}} \quad (\text{V.11.12})$$

Сделав те же упрощения, что и в (V.11.4) и (V.11.5), получим:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_{0 \text{ кип}}^2 M_1}{1000 \Delta H_{\text{исп}}} m_2 \quad (\text{V.11.13})$$

Сравнение этого уравнения с (V.11.8) дает значение E : ▲

$$E = \frac{RT_{0 \text{ кип}}^2 M_1}{1000 \Delta H_{\text{исп}}} \quad (\text{V.11.14})$$

Размерность E — кельвин·грамм на моль. Приведем значения E для некоторых растворителей

	Вода	Бензол	Уксусная кислота	Толуол	Нафталин
E	0,514	2,64	2,93	3,37	5,65

§ 12. ОСМОС. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Некоторые твердые тела, взятые в форме пленок или мембран, обладают свойством пропускать через себя молекулы одних веществ и не пропускать молекулы других. Такие пленки называются полупроницаемыми. Например, металлический палла-

дий в нагретом состоянии «прозрачен» для молекул водорода и совершенно не пропускает через себя молекулы других газов. Многие пленки, взятые из животных и растительных организмов в водных растворах, проницаемы для воды и непроницаемы для растворенных веществ.

В случаях, когда раствор и один из чистых компонентов этого раствора, способный диффундировать через такую пленку, разделены полупроницаемой перегородкой, возникают явления, получившие название осмотических явлений, играющие очень важную роль в природе и технике.

Когда раствор и растворитель, разделенные полупроницаемой перегородкой, находятся при одинаковом давлении, то химический потенциал растворителя μ_1 по обе стороны перегородки различен. В чистом растворителе он равен стандартной части химического потенциала, а в растворе он равен $\mu_1 = \mu_1^0(T) + RT \ln a_1$. Так как активность a_1 меньше единицы, то химический потенциал растворителя в растворе меньше, чем в чистом состоянии. Поэтому в такой системе начинается диффузия растворителя в раствор. Это явление называется осмосом.

Химический потенциал вещества, вообще говоря, зависит от внешнего давления P ; он растет с ростом P . Вследствие этого, повышая давление P в растворе, можно выравнять химические потенциалы растворителя по обе стороны полупроницаемой перегородки. При этом диффузия растворителя прекратится, и система придет в состояние равновесия, которое называется осмотическим. Избыточное давление π , приводящее систему в состояние осмотического равновесия, называется осмотическим давлением.

Чтобы вычислить величину π , надо сначала найти, как химический потенциал компонента раствора зависит от внешнего давления. По определению химический потенциал i -го компонента — это парциальная молярная величина энергии Гиббса G :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (\text{V.12.1})$$

Продифференцируем это уравнение по давлению P :

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) = \frac{\partial^2 G}{\partial P \cdot \partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) = \frac{\partial}{\partial n_i} V_{\text{общ}} = v_i \quad (\text{V.12.2})$$

Здесь $V_{\text{общ}}$ — объем раствора, а v_i — парциальный молярный объем i -го компонента. Таким образом,

$$d\mu_i = v_i dP \quad (\text{V.12.3})$$

Далее будем интегрировать это уравнение в пределах для μ_i от его значения при $P = p^0$ (давление насыщенного пара), равного $\mu_i(p^0)$, до значения при произвольном значении P , т. е. до $\mu_i(P)$; для P пределами интегрирования будут p^0 и P .

Так как жидкости очень малосжимаемы, то будем считать, что v_i не зависит от P :

$$\left. \begin{aligned} \mu_i^{(P)} \\ \int_{\mu_i^{(P_0)}}^{\mu_i^{(P)}} d\mu_i = \int_{P_0}^P v_i dP \approx v_i \int_{P_0}^P dP \\ \mu_i(P) = \mu_i(P_0) + v_i(P - P_0) \end{aligned} \right\} \quad (\text{V.12.4})$$

Следовательно,

$$\mu_i(P) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i + v_i(P - P^0) \quad (\text{V.12.5})$$

Применим полученную формулу к осмотическому равновесию. В этом случае $P - P^0 = \pi$. Чистый растворитель находится при давлении P_1^0 . Его химический потенциал равен $\mu_1^0(T)$, при осмотическом равновесии он равен $\mu_1(P)$:

$$\begin{aligned} \mu_1^0(T) &= \mu_1^0(T) + RT \ln a_1 + v_1 \pi \\ \pi &= -(RT/v_1) \ln a_1 = -(RT/v_1) \ln \gamma_1 x_1 \end{aligned} \quad (\text{V.12.6})$$

Если раствор идеален, то $\gamma_1 = 1$. Поэтому

$$\pi = -(RT/v_1) \ln(1 - x_2) \quad (\text{V.12.7})$$

Полученные формулы описывают осмотическое равновесие для реального (V.12.6) и идеального (V.12.7) растворов. Если раствор, кроме того, разбавлен ($x_2 \ll 1$; $n_2 \ll n_1$), то $\ln(1 - x_2) \approx -x_2 \approx -\frac{n_2}{n_1}$; следовательно,

$$\pi = \frac{RT}{v_1} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{RTn_2}{V} = RTc_2 \quad (\text{V.12.8})$$

Таким образом, в идеальных разбавленных растворах уравнение для осмотического давления по форме совпадает с уравнением для давления идеального газа. Это свойство было найдено экспериментально Я. Вант-Гоффом.

В лабораторных условиях явление осмоса можно наблюдать при помощи простого прибора, называемого осмометром (рис. 31). Низ трубки затянута полупроницаемой перегородкой (например, стенкой бычьего желудка). Верхний конец трубки открыт. В ней находится разбавленный раствор сахара. Трубка опущена во внешний сосуд, в который налита вода. Вследствие осмоса вода диффундирует в трубку; уровень жидкости в ней растет и давление повышается. Когда уровень жидкости достигнет величины h , при котором избыточное давление столба жидкости

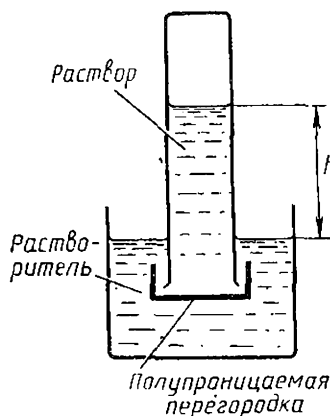


Рис. 31. Лабораторный осмометр.

станет равным осмотическому давлению π , система придет к равновесию.

Явление осмоса впервые было описано в 1887 г. В. Пфеллером при исследовании водных растворов тростникового сахара. В качестве полупроницаемой перегородки он применял осадки $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Огромную роль осмос играет в живой природе. Стенки каждой клетки организма представляют собой полупроницаемую перегородку, и поэтому обмен веществ, перенос метаболитов и регулирование концентрации веществ в клетке и внеклеточном пространстве осуществляются в результате осмоса.

Осмотические явления могут быть обращены. Если внешнее давление в растворе превысит осмотическое давление, то химический потенциал растворителя в растворе станет больше, чем в чистом растворителе, и начнется диффузия растворителя в обратном направлении (из раствора). Этот обращенный осмос, получивший название обратного осмоса, имеет очень большое практическое значение. Таким путем может быть в больших масштабах осуществлено опреснение морской воды. Для этого морскую воду подвергают высокому гидростатическому давлению, превышающему осмотическое давление, в результате чего из морской воды через специальную полупроницаемую перегородку диффундирует пресная вода.

§ 13. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ДВУМЯ СОСУЩЕСТВУЮЩИМИ ФАЗАМИ

В § 10 были рассмотрены системы, состоящие из двух частично или практически полностью не смешивающихся жидкостей. Такие системы распадаются на две фазы: насыщенный раствор первого компонента во втором и насыщенный раствор второго в первом. Так как плотности этих двух растворов различны, то в гравитационном поле они образуют два слоя. Введем в эту систему некоторое количество третьего компонента, который распределится между двумя фазами. Обозначим эти фазы символами α и β . Как будут связаны друг с другом при равновесии концентрации третьего компонента в двух фазах?

Ответ на поставленный вопрос непосредственно следует из выражений для химического потенциала третьего компонента в фазах α и β :

$$\mu_3^\alpha = \mu_3^{\alpha 0}(T) + RT \ln \gamma_3^\alpha x_3^\alpha \quad \text{и} \quad \mu_3^\beta = \mu_3^{\beta 0}(T) + RT \ln \gamma_3^\beta x_3^\beta \quad (\text{V.13.1})$$

При равновесии $\mu_3^\alpha = \mu_3^\beta$. Легко понять, что стандартные части $\mu_3^{\alpha 0}(T)$ и $\mu_3^{\beta 0}(T)$ также равны друг другу. Ведь оба эти члена равны химическому потенциалу третьего компонента в чистом виде. Поэтому

$$RT \ln \gamma_3^\alpha x_3^\alpha = RT \ln \gamma_3^\beta x_3^\beta, \quad \text{или} \quad \frac{x_3^\alpha}{x_3^\beta} = \frac{\gamma_3^\beta}{\gamma_3^\alpha} \quad (\text{V.13.2})$$

Обозначим искомое отношение концентраций компонента в двух фазах через $K_{\text{распр}}$ и назовем его коэффициентом распределения:

$$K_{\text{распр}} = \frac{x_3^\alpha}{x_3^\beta} = \frac{\gamma_3^\beta}{\gamma_3^\alpha} \quad (\text{V.13.3})$$

Так как коэффициенты активности γ_3^α и γ_3^β зависят от концентраций x_3^α и x_3^β , то $K_{\text{распр}}$ тоже несколько меняется с концентрацией. Однако обычно отношение двух коэффициентов активности изменяется с изменением x_3 слабее, чем каждый коэффициент в отдельности. Поэтому $K_{\text{распр}}$ лишь слабо зависит от концентрации, а если оба раствора достаточно разбавлены, то $K_{\text{распр}}$ вообще не зависит от x_3 , так как в этом случае при симметричной стандартизации

$$K_{\text{распр}} = \frac{x_3^\alpha}{x_3^\beta} = \frac{\gamma_3^\beta}{\gamma_3^\alpha} = \frac{k_{3\text{генри}}^\beta}{k_{3\text{генри}}^\alpha} = \text{const} \quad (\text{V.13.4})$$

Если оба раствора идеальны, то $K_{\text{распр}}$ равно единице:

$$K_{\text{распр}}^{\text{id}} = \frac{x_3^\alpha}{x_3^\beta} = 1, \text{ или } x_3^\alpha = x_3^\beta \quad (\text{V.13.5})$$

Впрочем, этот случай не имеет практического значения, так как он нереализуем. Если бы в обеих фазах раствор был идеальным, то самого расслоения двухкомпонентной системы не было бы. Ведь это означало бы, что компоненты 1 и 2 близки по свойствам и, следовательно, неограниченно растворимы друг в друге.

В химической практике распределение компонента в двух несмешивающихся жидких фазах применяется для извлечения этого компонента из раствора. Для этого данный раствор (например, водный раствор брома) многократно приводят в соприкосновение с порциями не смешивающейся с данным раствором жидкой фазы (например, с диэтиловым эфиром). При каждом соприкосновении часть третьего компонента (брома) переходит во второй (эфирный) слой, и можно практически полностью извлечь его из исходного раствора.

Соотношение (V.13.4) обычно называют правилом Нернста — Шилова.

§ 14. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ

Весь материал этой главы показывает, какое огромное значение для описания реальных растворов имеет знание активной компонент. Самый естественный способ экспериментального определения этих величин — это измерение давления пара над раствором $P = p_1 + p_2$. Если один из компонентов нелетуч

(например, $p_2 = 0$), то $P = p_1$ по обобщенному закону Рауля $p_1 = \gamma_1 x_1 p_1^0$ вычисляется $a_1 = \gamma_1 x_1 = p_1 / p_1^0$. Если оба компонента летучи, то необходим газовый анализ.

Когда коэффициент активности и активность одного из компонентов известны, то по уравнению Гиббса — Дюгема (V.5.10) вычисляются коэффициент активности и активность другого компонента:

$$x_1 d \ln \gamma_1 = -x_2 d \ln \gamma_2, \text{ или } d \ln \gamma_2 = \frac{x_1}{1-x_1} d \ln \gamma_1 \quad (\text{V.14.1})$$

В случае симметричной стандартизации при x_2 , близком к нулю, имеем: $\gamma_2 = k p_2^0$ (где k — коэффициент Генри); при этом $x_1 \approx 1$, а следовательно, $\gamma_1 \approx 1$ и $\ln \gamma_1 \approx 0$. Проинтегрируем уравнение (V.14.1) в пределах для $\ln \gamma_2$ от $\ln \frac{k}{p_2^0}$ до $\ln \gamma_2$; для $\ln \gamma_1$ от нуля до $\ln \gamma_1$:

$$\int_{\ln \frac{k}{p_2^0}}^{\ln \gamma_2} d \ln \gamma_2 = - \int_0^{\ln \gamma_1} \frac{x_1}{1-x_1} d \ln \gamma_1 \quad (\text{V.14.2})$$

Построив зависимость $-x_1 / (1-x_1)$ как функцию от $\ln \gamma_1$ (этот логарифм известен по обобщенному закону Рауля), находим $\ln \gamma_2$, а следовательно, и активность a_2 .

Коэффициент Генри k находят экстраполяцией отношения $p_2^{\text{реальн}} / p_2^{\text{ид}} / x$ к $x = 0$ или определяя непосредственно тангенс угла наклона зависимости $p_2 = f(x_2)$ в области очень малых x_2 , где эта зависимость практически линейна.

Существуют, конечно, и другие способы определения коэффициентов активности компонентов раствора, например, по формуле (V.12.6). Измерив осмотическое давление в растворе известной концентрации и определив в отдельном опыте зависимость объема раствора $V_{\text{осм}}$ от его концентрации (для вычисления $v_1 = (\partial V_{\text{осм}} / \partial n_1)_{p, T, n_2}$), получают значение $\ln \gamma_1$.

Глава VI. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 1. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Первая количественная теория растворов электролитов была выдвинута Св. Аррениусом в 1883—1887 гг. Дальнейшее развитие эта теория получила в трудах В. Оствальда, П. И. Вальдена, Л. В. Писаржевского и др. Она основывается на следующих положениях:

1. При растворении некоторых веществ их молекулы распадаются на противоположно заряженные частицы — ионы,

которые являются переносчиками электричества. Такие вещества называются электролитами. Распад молекул электролитов на ионы был назван процессом электролитической диссоциации, а сама теория — теорией электролитической диссоциации. Вначале эта теория относилась только к водным растворам, а затем была распространена и на неводные.

2. Диссоциации подвергается только определенная часть молекул электролита. Эта часть (α) соответствует степени электролитической диссоциации электролита и равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы (n), к общему числу (N) растворенных молекул:

$$\alpha = \frac{n}{N} \quad (\text{VI.1.1})$$

3. Между недиссоциированными молекулами и ионами устанавливается динамическое равновесие.

Если электролит даже при больших концентрациях диссоциирует почти полностью, т. е. $n \approx N$ и α близко к единице, то электролит называется сильным. Если электролиты при сравнительно больших концентрациях диссоциируют в малой степени, т. е. $n \ll N$ и $0 < \alpha \ll 1$, то такие электролиты называются слабыми.

Степень электролитической диссоциации электролита в данном растворителе (при постоянной температуре и давлении) зависит от химической природы растворенного вещества и концентрации раствора. В теории электролитической диссоциации степень диссоциации рассматривается как одна из основных количественных характеристик растворов электролитов, так как изменение практически всех свойств растворов связывается с изменением α .

Растворы электролитов обнаруживают отклонения от закона Рауля для идеальных растворов в сторону больших величин осмотического давления, понижения температуры затвердевания, повышения температуры кипения и т. д. по сравнению с растворами неэлектролитов той же молярной концентрации. В связи с этим Я. Вант-Гофф (1886 г.) предложил ввести эмпирический фактор i (причем $i > 1$), на который следует умножить величину молярной концентрации (c) раствора электролита, чтобы получить соответствие между экспериментальной величиной осмотического давления ($\pi_{\text{эксп}}$) и рассчитанной на основе закона Рауля ($\pi_{\text{теор}}$). Поэтому для разбавленных растворов электролитов выражение для $\pi_{\text{эксп}}$ принимает вид:

$$\pi_{\text{эксп}} = ic RT, \quad (\text{VI.1.2})$$

а для криоскопических и эбулиоскопических изменений температур затвердевания и кипения

$$\Delta T_{\text{эксп}} = i \Delta T_{\text{теор}} \quad (\text{VI.1.3})$$

Эмпирический фактор i носит название изотонического коэффициента или коэффициента Вант-Гоффа.

По физическому смыслу коэффициент i отражает увеличение общего числа частиц в растворе электролита вследствие диссоциации его молекул. Поэтому изотонический коэффициент i является функцией степени диссоциации α . Если при молярной концентрации раствора c и степени диссоциации α молекула электролита распадается на ν ионов, то общая концентрация частиц (молекул и ионов) в растворе, определяемая произведением ic , будет равна:

$$ic = (1 - \alpha)c + \nu\alpha c, \quad (\text{VI.1.4})$$

откуда следует, что

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1) \quad (\text{VI.1.5})$$

Поэтому если для бинарного ($\nu = 2$) электролита $\alpha \rightarrow 1$, то коэффициент $i \approx 2$. Это означает, что действительная концентрация частиц почти в два раза превышает молярную концентрацию раствора, а $\pi_{\text{экс}}$ будет почти в два раза выше, чем предсказываемое теорией.

Экспериментально найдены величины осмотического давления π , $\Delta T_{\text{заг}}$, $\Delta T_{\text{кип}}$ позволяют по уравнениям (VI.1.2), (VI.1.3) определить значение изотонического коэффициента i и далее с помощью уравнения (VI.1.5) — степень диссоциации α .

Помимо степени электролитической диссоциации α , другой количественной характеристикой процесса диссоциации является константа равновесия реакции диссоциации, названная константой диссоциации K_d . При диссоциации бинарного электролита КА по уравнению



выражение для K_d можно записать в следующей форме:

$$K_d = \frac{c_{\text{K}} \cdot c_{\text{A}}}{c_{\text{КА}}}, \quad (\text{VI.1.7})$$

где c_{K} и c_{A} — концентрации катионов K^{z+} и анионов A^{z-} , $c_{\text{КА}}$ — концентрация недиссоциированных молекул КА. Если при общей молярной концентрации раствора c степень диссоциации бинарного электролита КА равна α , то $c_{\text{K}} = c_{\text{A}} = \alpha c$, а $c_{\text{КА}} = (1 - \alpha)c$. Следовательно,

$$K_d = \frac{\alpha^2 c^2}{(1 - \alpha)c} \quad (\text{VI.1.8})$$

Если вместо c в уравнение (VI.1.8) ввести обратную ей величину — разведение V , то

$$K_d = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V} \quad (\text{VI.1.9})$$

Анализ уравнений (VI. 1.8 или 9) показывает, что при уменьшении концентрации c (или увеличении V) левая сторона этого

уравнения может оставаться постоянной, только если α растет. При c , стремящемся к нулю, α стремится к единице.

Для слабых электролитов K_1 мало; при не очень низких концентрациях электролита

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_1}{c}} \quad (\text{VI.1.10})$$

Уравнения (VI.1.8) — (VI.1.10) действительны только для симметричных бинарных электролитов. При других случаях выражения (VI.1.8) — (VI.1.10) усложняются. Уравнения (VI.1.7) — (VI.1.9) были выведены В. Оствальдом и получили название закона разведения.

Константа диссоциации в отличие от степени диссоциации не зависит от концентрации и определяется химической природой растворенного вещества и растворителя.

Теория электролитической диссоциации является одной из важнейших теорий физической химии. Она объяснила множество фактов, но развитие науки показало и ее слабые стороны.

Справедливость основного положения теории электролитической диссоциации о распаде молекул электролита не потеряла своего значения до настоящего времени. Однако дальнейшие исследования поставили под сомнение другое ее положение — о том, что существует динамическое равновесие между молекулами и ионами. Многие экспериментальные данные указывают на практически полную диссоциацию сильных электролитов. Эта точка зрения находит подтверждение, например, в том, что в твердом состоянии в отсутствие растворителя вещества типа KCl представляют собой ионные кристаллы. Поэтому в растворе в присутствии растворителя, для которого диэлектрическая проницаемость D больше единицы, тем более не могут существовать молекулы KCl , и растворенное вещество должно полностью находиться в виде ионов. Далее было установлено, что ряд свойств растворов изменяется пропорционально общей концентрации электролита. Так, оказалось, что поглощение света водным раствором бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ прямо пропорционально его общей концентрации. Но способность поглощать свет свободного иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и того же иона в составе молекулы $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ различна. Поэтому прямая пропорциональность не должна была бы соблюдаться, так как из-за изменения степени диссоциации соотношение между концентрациями молекул и ионов меняется. Наличие прямой пропорциональности означает, что в водном растворе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ существуют только свободные ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и электролит диссоциирован нацело ($\alpha = 1$). Наконец, теплоты нейтрализации сильных кислот сильными основаниями также прямо пропорциональны общим концентрациям веществ, а не концентрациям свободных водородных и гидроксил-ионов. Этот факт также может найти объяснение только на основании представления о полной диссоциации, так как в случае неполной

диссоциации следовало бы ожидать зависимости теплот нейтрализации от химической природы реагирующих веществ. Это было вызвано наличием энергии диссоциации, которая соизмерима с теплотой нейтрализации. Косвенным подтверждением того, что в растворах сильных электролитов отсутствует равновесие между молекулами и ионами, является также резкое неподчинение этих растворов уравнению (VI.1.7). С точки зрения теории электролитической диссоциации необъяснимым оказывается и тот факт, что значение α , определяющее долю диссоциированных молекул в данном растворе при заданных условиях (температуре и давлении), оказывается зависящим от метода ее измерения.

Кроме указанной аномалии поведения сильных электролитов, существенным недостатком теории Аррениуса является то, что она не указывает на причины, вызывающие диссоциацию электролитов в растворах. Между тем процесс диссоциации требует расхода энергии значительно большего, чем средняя энергия теплового движения.

В дальнейшем была предложена теория сильных электролитов Дебая — Гюккеля, которая, основываясь на представлении об их полной диссоциации, объяснила физический смысл экспериментально определяемых значений α и их зависимость от концентрации раствора и валентного типа электролита с позиций электростатического взаимодействия ионов между собой.

§ 2. СОЛЬВАТАЦИЯ (ГИДРАТАЦИЯ) ИОНОВ

Отмечая недостатки теории электролитической диссоциации, Д. И. Менделеев писал в «Основах химии», что их причина заключается в игнорировании химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Эти представления получили дальнейшее развитие в конце прошлого и первой четверти настоящего столетия в работах ряда ученых (Д. П. Коновалова, И. А. Каблукова, В. А. Кистяковского, Л. В. Писаржевского, А. Нойеса и др.) и легли в основу современной теории растворов.

Сольватация (для водных растворов — гидратация) — это образование прочного соединения каждого иона с определенным числом дипольных молекул растворителя в результате электростатического взаимодействия ионов с дипольными молекулами растворителя. Число связанных с ионом молекул растворителя называется сольватным или гидратным числом иона. Если прочность образовавшегося соединения достаточно велика, то ион вместе с сольватировавшими его молекулами совершает тепловое движение в растворе как одно целое. В этом случае говорят о первичной сольватации (гидратации) ионов.

Электролитическая диссоциация может протекать по двум основным механизмам. Возможно образование (например, водных) растворов электролитов при разрушении ионных кристаллов, например, KCl при взаимодействии с растворителем. Уже

в твердом состоянии кристаллы KCl построены из ионов K^+ и Cl^- . Для разрушения кристалла KCl необходима энергия, которая компенсируется энергией гидратации ионов K^+ и Cl^- . По расчетам Борна — Бьеррума, энергия гидратации оказывается вполне достаточной для разрушения ионной кристаллической решетки. Другой механизм — образование растворов электролитов при диссоциации молекул. Так, при электролитической диссоциации хлорида водорода необходима энергия для разрыва химической связи H—Cl, равная 432 кДж·моль. Эта энергия компенсируется энергией химического взаимодействия молекул HCl с молекулами воды, в результате которого образуются ионы Cl^- и H_3O^+ , и энергией гидратации образовавшихся ионов. Таким образом, гидратация ионов, происходящая в результате ион-дипольного взаимодействия, играет решающую роль в электролитической диссоциации. Гидратация ионов (в общем случае сольватация) обеспечивает устойчивость растворов электролитов, препятствуя агрегации ионов.

Термодинамические расчеты показывают, что образование ионов в электролитах (при низких концентрациях) сопровождается уменьшением энтропии. Это указывает на то, что появление в растворе ионов приводит к упорядочению раствора. Дипольные молекулы связываются с ионами (сольватируются), ориентируясь при этом. О взаимодействии дипольных молекул с ионами свидетельствует также сжатие растворов электролитов, вызванное действием на молекулы растворителя электрического поля, достигающего очень большой величины вблизи иона. Величины подвижности ионов под воздействием внешнего электрического поля также подтверждают сольватацию ионов. Таким образом, часть молекул растворителя связана прочными электростатическими связями с ионами.

В растворе электролита вследствие непрерывного теплового движения дипольные молекулы могут порывать связь с ионами, покидая сольватную оболочку, в то время когда другие дипольные молекулы входят в состав сольватной оболочки иона. Поэтому число молекул, связанных с ионом, называемое числом сольватации, не является постоянным. Число сольватации является статистической величиной и представляет собой среднее число молекул, связанное с одним ионом.

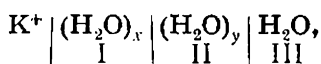
При хаотическом тепловом движении или направленном движении под влиянием электрического (или диффузионного) поля ионы передвигаются вместе с сольватной оболочкой. Эта оболочка, непосредственно примыкающая к иону, называется первичной, а сольватация, при которой формируется эта оболочка, называется первичной сольватацией (в частном случае — гидратацией).

Молекулы воды (растворителя) за границей первичной гидратной оболочки (оболочка вторичной гидратации) испытывают меньшее поляризующее действие электрического поля из-за существенного снижения его напряженности. Они значитель-

но менее прочно связаны с ионом и потому не совершают с ним совместного движения.

▼ Расчет энергии ион-дипольного взаимодействия ионов с молекулами, находящимися во вторичной гидратной (сольватной) оболочке, показывает, что эта энергия на порядок меньше средней энергии теплового движения.

В разбавленных водных растворах при $c < 0,1$ моль/л, где среднее расстояние между ионами достаточно велико, молекулы воды за границей второй гидратной оболочки практически не испытывают воздействия электрического поля иона, и их свойства соответствуют свойствам в чистой воде. Суммарно полную картину гидратации, например, катиона K^+ можно представить схемой:



где I — зона первичной гидратации; x — первичное гидратное число иона; II — зона вторичной гидратации, y — вторичное гидратное число; III — зона, где молекулы не испытывают влияния электрического поля иона. Обычно пользуются краткой формой записи, учитывающей первичную и вторичную гидратацию иона: K_{aq}^+ с названием аква-ион. Если учитывается только первичная гидратация, то используется следующая форма записи $K(H_2O)_x^+$ с названием «гидратный комплекс». ▲

Число первичной гидратации электролитов, т. е. число молекул воды в первичной оболочке, может быть определено, например, методом измерения сжимаемости раствора. В нем предполагается, что молекулы воды, находящиеся в первичной гидратной оболочке, максимально сжаты под действием сильного электрического поля иона (явление электрострикции). Поэтому при увеличении давления сжимается только остальная часть растворителя (вторичная оболочка и свободный растворитель). Изменение коэффициента сжимаемости раствора по сравнению с чистым растворителем позволяет определить долю воды, не вошедшей в состав первичной гидратной оболочки электролита.

Гидратные числа ионов возрастают с ростом отношения z^2 / r^3 (здесь z — заряд, r — радиус иона). Для однозарядных ионов они обычно лежат в пределах $2 \div 6$; для двухзарядных $10 \div 11$; для трехзарядных 15 и выше. Кроме чисел гидратации, другой важной характеристикой является энергия гидратации, равная разности энергии Гиббса для 1 моль ионов в растворе и в вакууме. Расчет энергии гидратации ионов основывается на учете в первую очередь электростатического взаимодействия иона с диполями молекул воды первой гидратной оболочки, их поляризации, а также поляризации молекул воды во второй гидратной оболочке.

§ 3. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЕБАЯ — ГЮККЕЛЯ

Современная количественная теория растворов сильных электролитов, получившая название электростатической, была предложена в 1923 г. П. Дебаем и Э. Гюккелем. Она основана на представлении о полной диссоциации сильных электролитов с учетом двух факторов:

1) электростатического (кулоновского) взаимодействия (притяжения разноименных и отталкивания одноименно заряженных ионов), которое стремится расположить ионы упорядоченно, как в кристаллической решетке;

2) теплового движения ионов, которое препятствует этой упорядоченности и способствует хаотическому распределению ионов.

В результате электростатического взаимодействия вокруг любого иона, выбранного в качестве центрального, будут преимущественно встречаться ионы противоположного по отношению к нему заряда, а ионы, одноименно заряженные, будут встречаться менее часто. Однако такое предпочтительное распределение ионов постоянно разрушается тепловым движением. Поэтому образование вокруг центрального иона сферы (называемой ионной атмосферой), содержащей предпочтительно ионы противоположного заряда, можно представить только как статистическое, среднее во времени явление.

При выполнении расчетов П. Дебай и Э. Гюккель сделали упрощающие допущения: 1) взаимодействие отдельных ионов между собой было заменено более простым их взаимодействием с ионными атмосферами; 2) дискретные заряды внутри ионных атмосфер были заменены непрерывным полем, плотность заряда которого в каждой точке (точнее, в элементе объема) пропорциональна избыточной концентрации ионов, заряженных противоположно заряду центрального иона; 3) центральный ион рассматривался как точечный заряд.

Локальная концентрация ионов $c_{n,a}$ в данной точке ионной атмосферы может быть рассчитана по уравнению

$$c_{n,a} = c \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) = c \exp\left(-\frac{ze\psi}{kT}\right), \quad (\text{VI.3.1})$$

где c — средняя концентрация ионов во всем объеме раствора; E — потенциальная энергия иона в данной точке ионной атмосферы, равная произведению $ze\psi$ (здесь z — валентность иона, e — заряд электрона, ψ — электростатический потенциал в данной точке ионной атмосферы); k — константа Больцмана; T — температура.

В разбавленных водных растворах электролитов энергия теплового движения значительно превышает потенциальную энергию ионов, т. е. $kT \gg ze\psi$. Поэтому экспоненциальный

множитель в уравнении (VI.3.1) можно разложить в ряд, ограничившись первыми двумя членами:

$$c_{и\ a} = c \left(1 - \frac{ze\psi}{kT} \right) \quad (\text{VI.3.2})$$

Для ионов ионной атмосферы одного заряда с центральным ионом, т. е. когда z и ψ одного знака, множитель $\left(1 - \frac{ze\psi}{kT} \right) < 1$ и $c_{и\ a} < c$. Для случая, когда z и ψ разного знака, множитель $\left(1 - \frac{ze\psi}{kT} \right) > 1$ и $c_{и\ a} > c$.

Зная локальную концентрацию ионов в данной точке поля, нетрудно найти плотность заряда ρ в этой точке. Очевидно, она равна разности локальных концентраций катионов и анионов:

$$\rho = - \frac{e^2 \psi N}{1000kT} (c_+ z_+^2 + c_- z_-^2) = - \frac{2e^2 \psi N}{1000kT} I \quad (\text{VI.3.3})$$

Здесь I — половина суммы произведений концентраций всех ионов, присутствующих в растворе, на квадраты зарядов этих ионов:

$$I = 1/2 \sum c z^2 \quad (\text{VI.3.4})$$

Величина I называется ионной силой раствора; она играет большую роль в современной теории растворов электролитов. Множитель 1000 в знаменателе введен потому, что обычно концентрацию выражают числом молей в литре, а плотность заряда относят к 1 см^3 .

▼ В курсах электростатики доказывается, что потенциал ψ связан с плотностью заряда ρ и диэлектрической проницаемостью D соотношением, которое называется уравнением Пуассона:

$$\nabla^2 \psi = - \frac{4\pi\rho}{D}, \quad (\text{VI.3.5})$$

где символ ∇ называется оператором Лапласа. Он является сокращенной формой записи операции:

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2},$$

т. е. $\nabla^2 \psi$ означает сумму вторых производных функции ψ (в данном случае — потенциала) по декартовым координатам данной точки пространства.

С учетом уравнения (VI.3.3) уравнение Пуассона (VI.3.5) преобразуется к виду:

$$\nabla^2 \psi = \frac{8\pi e^2 N}{1000kTD} I \psi \quad (\text{VI.3.6})$$

Выражение $\left(\frac{8\pi e^2 NI}{1000 kTD}\right)^{-1/4}$ имеет размерность длины, и его численное значение отождествляется с радиусом ионной атмосферы. ▲

Таким образом, теория Дебая — Гюккеля дает следующее выражение для радиуса ионной атмосферы:

$$\kappa = \sqrt[4]{\frac{1000kTD}{8\pi e^2 NI}} \quad (\text{VI.3.7})$$

Расчет радиуса ионной атмосферы по уравнению (VI.3.7) показывает, что его величина в зависимости от I , D и T меняется от десятых долей нанометра до нескольких нанометров.

В главе V было показано, что вся термодинамика неидеальных растворов (а таковыми, конечно, являются растворы сильных электролитов) может быть получена из термодинамики идеальных растворов путем замены концентрации на активность, т. е. умножением концентрации на коэффициент активности γ . Только что изложенная теория Дебая — Гюккеля позволяет в явном виде получить выражение для коэффициента активности растворенного сильного электролита и, следовательно, построить всю термодинамику этих растворов.

В главе V коэффициент активности был определен как $\gamma = a/x$ (a — активность, x — молярная доля). В теории растворов его обычно определяют как $\gamma = a/c$ (c — объемно-массовая концентрация); однако это не вносит никаких осложнений, так как в разбавленных растворах x и c пропорциональны друг другу, и поэтому логарифмы коэффициентов активности, вычисленные через c или через x , различаются постоянным слагаемым, которое может быть введено в стандартную часть химического потенциала.

Физический смысл коэффициента активности можно интерпретировать следующим образом. Химический потенциал 1 моль растворенного электролита μ равен:

$$\mu = \mu_0(T) + RT \ln a = \mu_0(T) + RT \ln c + RT \ln \gamma, \quad (\text{VI.3.8})$$

где $\mu_0(T)$ — стандартное значение химического потенциала, отвечающее $a = 1$.

Отличие реальных растворов от идеальных по этому уравнению выражено членом $RT \ln \gamma$, который может быть назван неидеальной составляющей химического потенциала. Эта величина представляет собой максимальную работу переноса 1 моль электролита из идеального в неидеальный раствор.

Предполагается, что величина μ аддитивно складывается из химических потенциалов катионов и анионов. В то же время всеми известными экспериментальными методами коэффициенты активности отдельных ионов определить не удается. Определяется только активность всего электролита. Поэтому вводится представление о среднегеометрической активности ионов, составляющих данный электролит:

$$a = \sqrt[n]{a_K^{n_K} \cdot a_A^{n_A}}, \quad (\text{VI.3.9})$$

где a_K и a_A — активность катионов и анионов, $n = n_K + n_A$ — количество катионов и анионов, на которое распадается молекула. Для бинарных электролитов

$$a = \sqrt{a_K a_A} \quad (\text{VI.3.10})$$

Соответственно с понятием средней активности введено понятие о среднем коэффициенте активности:

общий случай:

$$\gamma = \sqrt[n]{\gamma_K^{n_K} \gamma_A^{n_A}} \quad (\text{VI.3.11})$$

бинарный
электролит:

$$\gamma = \sqrt{\gamma_K \gamma_A}$$

Неидеальная составляющая химического потенциала $\Delta\mu_{\text{нен}} = RT \ln \gamma$ равна дополнительной потенциальной энергии центрального иона, вызванной его взаимодействием с ионной атмосферой. Если считать, что ионы, образующие ионную атмосферу, расположены на поверхности сферы радиусом κ , в центре которой находится рассматриваемый центральный ион, то по законам электростатики ионная атмосфера создает в центре потенциал ψ , равный

$$\psi = -\frac{ze}{D\kappa} \quad (\text{VI.3.12})$$

Дополнительная потенциальная энергия взаимодействия центрального иона со своей ионной атмосферой равна:

$$\Delta\mu_{\text{нен}} = -\frac{z^2 e^2 N}{2D\kappa} = RT \ln \gamma \quad (\text{VI.3.13})$$

(множитель 2 введен в знаменатель, так как при подсчете каждый ион учитывался дважды — в качестве центрального иона и иона, входящего в ионную атмосферу). Подставляя в (VI.3.13) значение κ из (VI.3.7), получаем:

$$\ln \gamma = -\frac{z^2 e^2}{2RTD} \left(\frac{8\pi e^2 N I}{1000 k T D} \right)^{1/2} = -A I^{1/2}, \quad (\text{VI.3.14})$$

где

$$A = \left(\frac{2\pi N}{1000} \right)^{1/2} \cdot \frac{e^3 z^2}{(k T D)^{3/2}} = \text{const} \quad (\text{VI.3.15})$$

Для несимметричных электролитов множитель z^2 надо заменить на $(z_K z_A)$. Для водных растворов при 25 °С $A = 0,51 z^2$. Например, для водного раствора 1,1-бинарного электролита ($z_K = z_A = 1$) при 25 °С логарифм среднего коэффициента активности $\ln \gamma$ электролита равен:

$$\ln \gamma = -0,51 c^{1/2}$$

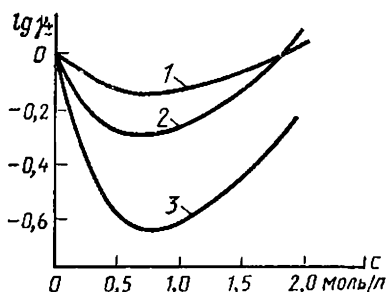


Рис. 32. Зависимость $\lg \gamma$ от c для водного раствора электролита: 1 — NaCl; 2 — CaCl₂; 3 — LaCl₃.

Для более высоких концентраций в уравнение (VI.3.14) следует внести поправку — заменить κ величиной $\frac{\kappa}{1 + a\kappa}$, где a — диаметр иона:

$$\ln \gamma = - \frac{AI^{1/2}}{1 + a\kappa I^{1/2}} = - \frac{AI^{1/2}}{1 + \beta I^{1/2}}, \quad (\text{VI.3.16})$$

где $\beta = a\kappa$. Эта поправка расширяет границы применимости теории Дебая — Гюккеля для водных растворов 1,1-бинарных электролитов до концентраций 0,1—0,5 моль/л. Для концентрированных растворов внесенные поправки оказываются недостаточными. Для расчетов коэффициентов активности следует учесть целый ряд взаимодействий: взаимодействие ионов с молекулами растворителя, ван-дер-ваальсовы силы, возможные соединения ионов в пары, тройки, образование комплексов с растворителями и др. Э. Гюккель предложил ввести в уравнение (VI.3.16) дополнительное слагаемое:

$$\ln \gamma = - \frac{AI^{1/2}}{1 + \beta I^{1/2}} + BI \quad (\text{VI.3.17})$$

Эта формула хорошо согласуется с опытом. В ней B — эмпирический коэффициент, зависящий от природы электролита и растворителя. Величина коэффициента B обычно не превышает 0,1; находится он экспериментально. При разбавлении член BI

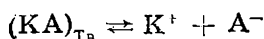
Из уравнения (VI.3.14) следует, что в растворах с одинаковой ионной силой коэффициенты активности должны быть одинаковыми. Это уравнение позволяет рассчитать все термодинамические свойства растворов.

Эксперимент подтверждает найденные зависимости (см. рис. 32) только для очень разбавленных растворов (при $c \lesssim 0,01$ моль/л). Таким образом, теория Дебая — Гюккеля справедлива только для разбав-

быстро уменьшается и величина $\ln \gamma$ приближается к $\frac{AI^{1/2}}{1+\beta I^{1/2}}$.

Зависимость $\ln \gamma$ от ионной силы раствора, выраженная уравнением (VI.3.17), позволяет объяснить наблюдаемую экспериментально растворимость малорастворимых электролитов КА в растворах электролитов, не имеющих одноименного иона с КА и не образующих с ним комплексных соединений.

Растворимость $S_{КА}$, т. е. равновесное содержание твердой фазы в насыщенном растворе, характеризуется произведением активностей $K_{па} := a_K a_A$. Из уравнения равновесия



следует:

$$K' = \frac{a_K a_A}{a_{КА}} = \frac{K_{па}}{a_{КА}} \quad (VI.3.18)$$

Так как раствор насыщен, то $a_{КА}$ — константа, которую можно ввести в константу равновесия:

$$K = K' a_{КА} = K_{па}$$

Учитывая, что $a_i = c_i \gamma_i$, имеем:

$$K_{па} = c_K c_A \gamma_K \gamma_A = S_{КА}^2 \gamma^2 \quad (VI.3.19)$$

Логарифмируя это уравнение и подставляя найденное значение $\ln \gamma$ (уравнение VI.3.17), получим:

$$\ln S_{КА} = C + \frac{AI^{1/2}}{1 + \beta I^{1/2}} - BI, \quad (VI.3.20)$$

где $C = \frac{\ln K_{па}}{2} = \text{const.}$ При низких ионных силах можно

пренебречь величиной $\beta I^{1/2}$ по сравнению с единицей и членом BI по сравнению с $AI^{1/2}$. Поэтому в этой области логарифм растворимости линейно растет с ростом $I^{1/2}$; при высоких ионных силах ($I \gtrsim 0,5 \div 1$) второе слагаемое в (VI.3.20) мало по сравнению с третьим, и поэтому в этой области $\ln S_{КА}$ линейно уменьшается с ростом I . Рост растворимости малорастворимого соединения с увеличением ионной силы (при малых I) раствора называется эффектом всаливания, а уменьшение раст-

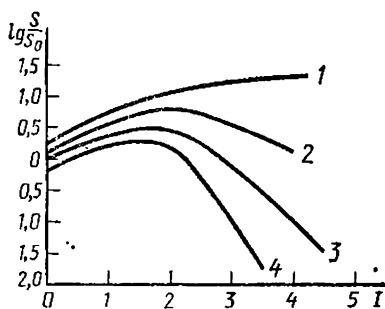


Рис. 33. Зависимость растворимости гемоглобина от ионной силы раствора I : 1 — NaCl; 2 — KCl; 3 — $(NH_4)_2SO_4$; 4 — Na_2SO_4 .

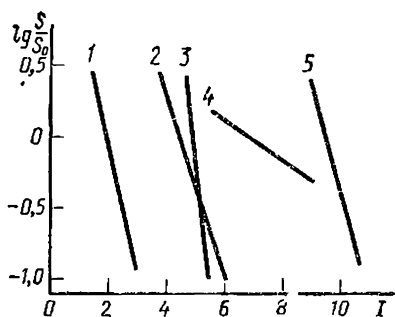


Рис. 34. Растворимость белков в сульфате аммония: 1 — фибриноген; 2 — гемоглобин; 3 — псевдоглобин; 4 — сывороточный альбумин; 5 — многоглобин.

участки отвечают эффекту всаливания, а конечные — нисходящие — высаливания. Эффект высаливания оказался исключительно полезным для разделения глобулинов. На рисунке 34 показаны области высаливания некоторых белков с помощью сульфата аммония. При правильном и точном выборе ионной силы раствора удастся количественно осадить каждый белок из смеси белков.

§ 4. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

При наложении электрического поля в растворе электролитов возникают направленные потоки ионов. Эти потоки обеспечивают электропроводность растворов. В отличие от сред (металлов), в которых носителями электричества являются электроны, растворы электролитов, в которых переносчиками электричества являются ионы, называются проводниками второго рода. Электропроводность раствора электролита L в прямоугольном электролизере, когда плоские параллельные электроды перекрывают все сечение электролита, рассчитывается весьма просто:

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{s}{l} = \kappa \frac{s}{l}, \quad (\text{VI.4.1})$$

где R — полное сопротивление электролита в электролизере, ρ — удельное сопротивление, l — расстояние между электродами (т. е. длина проводника второго рода — электролита), s — площадь сечения раствора, параллельно электродам.

Величина $\kappa = \frac{1}{\rho}$ называется удельной электропроводностью. Ее размерность $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Она представляет собой электропроводность объема раствора, имеющего форму куба (м^3),

воримости (при высоких I) — эффектом высаливания.

Оба эффекта — всаливание и высаливание — наблюдаются при изучении растворимости аминокислот, которые в водных растворах существуют в виде биполярных ионов: $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{N}^+-\text{R}-\text{COO}^-$. На рисунке 33 приведена зависимость растворимости гемоглобина от ионной силы раствора, создаваемой различными неорганическими солями. Общаций вид зависимости соответствует уравнению (VI.3.20) с наличием максимума растворимости. Начальные — восходящие —

расположенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь 1 м^2 на расстоянии 1 м . Если электролизер (измерительная ячейка) имеет сложную форму, то расчет сопротивления раствора электролита представляет собой весьма сложную задачу. Поэтому при экспериментальном определении электропроводности используют стандартный раствор с известным значением удельной электропроводности $\kappa_{\text{ст}} = \frac{1}{\rho_{\text{ст}}}$ и определяют эффективные размеры ячейки, в которой производят измерение:

$$R_{\text{ст}} = \rho_{\text{ст}} \left(\frac{l}{s} \right)_{\text{ст}} = \frac{1}{\kappa} \left(\frac{l}{s} \right)_{\text{ст}}, \quad (\text{VI.4.2})$$

где $\left(\frac{l}{s} \right)_{\text{ст}}$ — константа, равная отношению эффективной длины к эффективному сечению измерительного сосуда. Эта величина остается постоянной, когда в ту же ячейку помещают такой же объем исследуемого электролита. Измерив величину R , по формуле $R = \frac{1}{\kappa_1} \left(\frac{l}{s} \right)_{\text{ст}}$ находят величину искомого удельного сопротивления κ_1 .

Кроме удельной электропроводности, удобно также ввести понятие об эквивалентной электропроводности λ , представляющей собой электропроводность раствора электролита, содержащего один эквивалент растворенного вещества, находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Размерность эквивалентной электропроводности $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{эkv}^{-1}$. Связь эквивалентной и удельной электропроводностей выражается формулой

$$\lambda = \frac{1000\kappa}{c}, \quad (\text{VI.4.3})$$

где c — концентрация электролита.

Величина электропроводности растворов в общем случае зависит от концентрации электролита и температуры. Удельная электропроводность раствора с ростом концентрации возрастает в связи с увеличением числа ионов в единице объема. Однако в связи с увеличением концентрации возрастает взаимодействие между ионами, вызывающее торможение ионов, и, кроме того, для слабых электролитов уменьшается степень диссоциации. Поэтому во многих случаях кривые зависимости удельной электропроводности от концентрации проходят через максимум. Эквивалентная электропроводность возрастает с разбавлением.

Повышение температуры растворов, как правило, приводит к увеличению электропроводности, так как увеличение интенсивности хаотического теплового движения молекул вызывает уменьшение сольватных оболочек ионов и соответственно увеличение скорости их перемещения. Однако увеличение интенсивности теплового движения молекул затрудняет направленное

движение ионов. Поэтому в отдельных случаях электропроводность с ростом температуры может даже уменьшаться.

На ионы, находящиеся в межэлектродном пространстве, действуют два вида сил: движущие силы (внешнее поле) и силы торможения. Если к электродам приложена разность потенциалов V , то движущая сила, действующая на единичный заряд, равна напряженности электрического поля $E = \frac{V}{l}$. Следовательно, на ион с зарядом ze действует движущая сила, равная $f_{\text{дв}} = zeE$.

При движении ионы испытывают тормозящее действие со стороны окружающей среды. В растворе слабого электролита оно связано главным образом с преодолением сопротивления, вызванного вязкостью раствора. В растворе сильного электролита, кроме этого, необходимо учитывать тормозящее действие ионной атмосферы.

Согласно гидродинамическому закону Стокса сферическое тело радиуса r (в данном случае гидратированные ионы), двигаясь со скоростью v в растворе, вязкость которого равна η , испытывает действие тормозящей силы, равной

$$f_{\text{торм}} = 6\pi\eta r v \quad (\text{VI.4.4})$$

В стационарном режиме движущая сила равна тормозящей силе, т. е. $f_{\text{дв}} = f_{\text{торм}}$, и, следовательно, $Eze = 6\pi\eta r v$, откуда

$$v = \frac{zeE}{6\pi\eta r}, \text{ или } \frac{v}{E} = \frac{ze}{6\pi\eta r} \quad (\text{VI.4.5})$$

Отношение v/E , представляющее собой скорость движения иона во внешнем поле единичной напряженности ($E = 1 \text{ В/см}$), обозначается символом U и называется абсолютной скоростью движения иона. Используя (VI.4.5), можно записать, что U для катиона U_K и для аниона U_A равны:

$$U_K = \frac{z_K e}{6\pi\eta r_K} \text{ и } U_A = \frac{z_A e}{6\pi\eta r_A} \quad (\text{VI.4.6})$$

Эквивалентная электропроводность электролита пропорциональна сумме абсолютных скоростей движения образующих его ионов. Действительно, в одном кубическом сантиметре раствора бинарного электролита с концентрацией c моль/л, имеющего степень диссоциации α , содержится n_K катионов и n_A анионов. Если заряды катиона и аниона равны ze , а абсолютные скорости их движения равны U_K и U_A , то удельная электропроводность раствора электролита, представляющая количество электричества, переносимого в единицу времени, равна:

$$\kappa = (n_K + n_A) ze (U_K + U_A) = \frac{Ncc}{1000} ze (U_K + U_A) \quad (\text{VI.4.7})$$

Подстановка выражения (VI.4.7) в уравнение (VI.4.3) приводит к уравнению

$$\lambda = \alpha N e (U_K + U_A) \quad (\text{VI.4.8})$$

Произведение постоянной Авогадро N на заряд электрона e , т. е. суммарный заряд одного эквивалента ионов, называется числом Фарадея и обозначается символом F . Введя F в уравнение (VI.4.8), получим:

$$\lambda = \alpha F (U_K + U_A) \quad (\text{VI.4.9})$$

Произведение FU носит название эквивалентной подвижности или электропроводности катиона или аниона и обозначается соответственно через λ_K и λ_A . Поэтому уравнение (VI.4.9) может быть записано в следующей форме:

$$\lambda = \alpha (\lambda_K + \lambda_A) \quad (\text{VI.4.10})$$

Уравнение (VI.4.10) выражает важное свойство эквивалентной электропроводности — ее аддитивность. В бесконечно разбавленном растворе $\alpha = 1$, а вязкость раствора η становится равной вязкости чистого растворителя η_0 . Поэтому эквивалентная электропроводность электролита при бесконечном разведении λ_0 будет определяться следующим уравнением:

$$\lambda_0 = \lambda_{0,K} + \lambda_{0,A}, \quad (\text{VI.4.11})$$

где $\lambda_{0,K}$ и $\lambda_{0,A}$ — эквивалентные подвижности или электропроводности ионов при бесконечном разведении.

С учетом того, что в бесконечно разбавленном растворе $\eta = \eta_0$, уравнения (VI.4.6) принимают вид:

$$U_{0,K} = \frac{z_K e}{6\pi\eta_0 r_K} \quad \text{и} \quad U_{0,A} = \frac{z_A e}{6\pi\eta_0 r_A}, \quad (\text{VI.4.12})$$

где $U_{0,K}$ и $U_{0,A}$ — абсолютные скорости движения катиона и аниона в бесконечно разбавленном растворе. Подстановка уравнений (VI.4.12) в (VI.4.11) приводит к следующему уравнению:

$$\lambda_0 \eta_0 = \frac{zeF}{6\pi(r_K + r_A)} \quad (\text{VI.4.13})$$

Уравнение (VI.4.13) показывает, что если радиусы сольватированных ионов существенно не изменяются при переходе от одного растворителя к другому, то произведение $\lambda_0 \eta_0$ должно быть приблизительно постоянным:

$$\lambda_0 \eta_0 \approx \text{const} \quad (\text{VI.4.14})$$

Этот вывод подтверждается экспериментально и называется правилом Вальдена — Писаржевского.

Зависимость эквивалентной электропроводности от темпе-

ратуры хорошо объясняется зависимостью (VI.4.14). Возрастание температуры приводит к уменьшению вязкости растворителя и, как следствие, к увеличению подвижности ионов и эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении. Из уравнений (VI.4.12) следует, что подвижности ионов обратно пропорциональны радиусам сольватированных (гидратированных) ионов.

В разбавленных растворах слабых электролитов вязкость раствора мало отличается от вязкости чистого растворителя. Поэтому подвижности ионов близки к подвижности ионов в бесконечно разбавленных растворах. Сопоставление уравнений (VI.4.10) и (VI.4.11) показывает, что отношение эквивалентной электропроводности при данной концентрации к его эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении равно степени диссоциации:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} \quad (\text{VI.4.15})$$

Но так как $\alpha \approx \sqrt{\frac{K_d}{c}}$, то $\lambda = \lambda_0 \sqrt{\frac{K_d}{c}}$; после логарифмирования имеем:

$$\ln \lambda = \ln \lambda_0 + \frac{1}{2} \ln K_d - \frac{1}{2} \ln c = \text{const} - \frac{1}{2} \ln c \quad (\text{VI.4.16})$$

Линейная зависимость $\ln \lambda$ от $\ln c$, вытекающая из уравнения (VI.4.16), действительно наблюдается экспериментально при условии, что $K_d / c \gtrsim 10^{-3} \div 10^{-2}$.

До сих пор в основном рассматривалась электропроводность растворов слабых электролитов. При переходе к растворам сильных электролитов следует, во-первых, учесть, что для них степень диссоциации $\alpha = 1$, а во-вторых, вследствие электростатического взаимодействия ионов их подвижности сильно зависят от концентрации. Поэтому, кроме тормозящей силы, зависящей от вязкости среды, надо учесть тормозящую силу, определяемую взаимодействием ионов. Изменение (уменьшение) подвижности ионов объясняется тормозящим действием ионной атмосферы, которое зависит от ее плотности, меняющейся с концентрацией, а точнее, с изменением ионной силы раствора.

Теория электропроводности растворов сильных электролитов была разработана П. Дебаем и Л. Онзагером. В этой теории, помимо силы торможения иона, возникающей при его движении в вязкой среде, учитываются две дополнительные силы торможения, вызываемые наличием ионной атмосферы. Эти две силы связаны с двумя эффектами: электрофоретическим и релаксационным.

Сущность электрофоретического эффекта заключается в том, что при переносе электричества каждый ион и окружающая его противоположно заряженная ионная атмосфера движутся в разных направлениях. При этом ионы ионной атмосферы увлекают

вместе с собой сольватирующие (гидратирующие) их молекулы растворителя. Поэтому центральный ион перемещается не в покоящейся жидкости, а в растворителе, который движется в противоположном направлении со скоростью, равной скорости движения ионной атмосферы. Вследствие этого центральный ион испытывает дополнительное торможение.

Релаксационный эффект связан с тем, что при переносе электричества нарушается симметрия ионной атмосферы относительно центрального иона (так как они перемещаются в противоположных направлениях). Поэтому центры тяжести их зарядов уже не совпадают друг с другом. Это вызывает дополнительное электростатическое (кулоновское) торможение, пропорциональное относительно смещению центра ионной атмосферы и центрального иона.

В результате расчетов влияния этих двух эффектов П. Дебай и Л. Онзагер пришли к следующей формуле для зависимости эквивалентной электропроводности раствора бинарного сильного электролита от ионной силы:

$$\lambda = \lambda_0 - BI^{1/2} \quad (\text{VI.4.17})$$

Постоянная величина λ_0 имеет тот же смысл, что и раньше, а числовое значение коэффициента B удается вычислить теоретически. Этот результат аналогичен установленному еще в XIX в. эмпирическому закону Кольрауша, по которому эквивалентная электропроводность разбавленных растворов электролитов линейно зависит от корня квадратного из концентрации.

▼ Представление о наличии ионной атмосферы позволило объяснить известное ранее явление возрастания эквивалентной электропроводности сильных электролитов в очень больших электрических полях, напряженность которых достигает десятков и даже сотен тысяч вольт на сантиметр (эффект Вина), а также предсказать новый эффект роста эквивалентной электропроводности в полях высокой частоты (эффект Дебая — Фалькенгагена). Эффект Вина объясняется тем, что при очень большой напряженности поля ион движется так быстро, что ионная атмосфера не успевает образовываться. Поэтому ион движется в ее отсутствии и не испытывает ее тормозящего действия. Эффект Дебая — Фалькенгагена связан с тем, что в поле очень высокой частоты ион колеблется около центра ионной атмосферы с очень малой амплитудой. Поэтому эффект асимметрии ионной атмосферы практически не возникает, и отсутствует торможение движения иона, вызываемое релаксационным эффектом. Однако электрофоретический эффект при этом сохраняется, и поэтому возрастание электропроводности значительно меньше, чем при эффекте Вина. ▲

Из формулы (VI.4.11) следует, что эквивалентные электропроводности при бесконечном разведении $\lambda_{0,K}$ и $\lambda_{0,A}$ (а также подвижности при бесконечном разведении $U_{0,K}$ и $U_{0,A}$) для различных ионов в данном растворителе при данной температуре

различны. Например, в водном растворе при 25 °С эти величины для некоторых ионов таковы:

Ионы	H^+	Li^+	Na^+	K^+	Cl^-	Br^-	I^-	OH^-
$U_0 \cdot 10^3, \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$	—	3,88	5,20	7,62	7,91	8,12	7,96	—
$\lambda_0, \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ экв}^{-1}$	349,8	38,0	50,1	73,5	76,4	78,1	76,8	198,3

При электролизе вследствие различной подвижности ионов электролита количество электричества, переносимого катионами и анионами, различно. Во сколько раз подвижность, например, анионов больше подвижности катионов, во столько раз количество электричества, переносимого анионами (q_A), больше количества электричества, переносимого катионами (q_K):

$$\frac{q_A}{q_K} = \frac{U_{0, A}}{U_{0, K}} \quad (\text{VI.4.18})$$

Общее количество электричества q_{KA} , переносимого электролитом КА, равно:

$$q_{KA} = q_K + q_A \quad (\text{VI.4.19})$$

В связи с этим удобно ввести понятие о доле электричества, переносимого каждым ионом K^+ и A^- данного электролита КА в данном растворителе. Эта доля называется числом переноса иона, обозначается символом T и определяется следующим образом:

$$T_K = \frac{q_K}{q_K + q_A} = \frac{U_{0, K}}{U_{0, K} + U_{0, A}}; \quad T_A = \frac{q_A}{q_K + q_A} = \frac{U_{0, A}}{U_{0, K} + U_{0, A}} \quad (\text{VI.4.20})$$

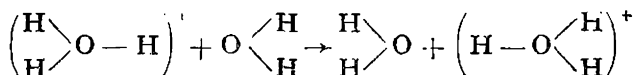
С учетом того, что $\lambda_0 = U_0 F$, уравнения (VI.4.16) можно записать в следующей форме:

$$T_K = \frac{\lambda_{0, K}}{\lambda_{0, K} + \lambda_{0, A}}; \quad T_A = \frac{\lambda_{0, A}}{\lambda_{0, K} + \lambda_{0, A}} \quad (\text{VI.4.21})$$

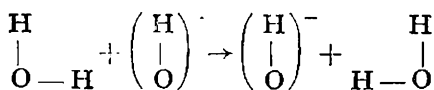
Используя данные о подвижностях различных ионов, можно, например, для водного раствора LiCl определить числа переноса для Li^+ и Cl^- . Отношение $U_{0, \text{Cl}^-} / U_{0, \text{Li}^+}$ (или $\lambda_{0, \text{Cl}^-} / \lambda_{0, \text{Li}^+}$) равно 2/1. Числа переноса поэтому равны: $T_{\text{Cl}^-} = 0,664$ и $T_{\text{Li}^+} = 0,336$, а сумма $(T_{\text{Cl}^-} + T_{\text{Li}^+}) = 1$. Экспериментальное определение чисел переноса ионов электролитов основано на измерении их концентрации в приэлектродных пространствах при электролизе.

Обращает на себя внимание аномально высокая подвижность ионов H^+ и OH^- . Это явление объясняется особым («эстафетным») механизмом движения иона водорода и гидроксид-иона. В вод-

ных растворах ион водорода находится в виде гидроксония H_3O^+ , который гидратирован тремя молекулами воды, что соответствует гидратному комплексу $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_4^+$. Подвижность этого гидратного комплекса не должна была бы существенно отличаться от подвижности такого гидратного комплекса, как, например, $\text{K}(\text{H}_2\text{O})_4^+$, из-за близости их радиусов. Поэтому высокая подвижность ионов водорода объясняется механизмом непосредственного переноса протона от иона гидроксония H_3O^+ к соответствующим образом ориентированной соседней молекуле воды:



Аномально высокая подвижность гидроксид-ионов объясняется аналогично:



Так как протон в молекуле воды связан более прочно, чем в ионе гидроксония, то подвижность гидроксид-иона оказывается ниже, чем подвижность иона водорода.

Резкое отличие подвижности иона водорода и гидроксид-иона от подвижности других ионов используется в методе кондуктометрического титрования. Сущность метода заключается в том, что во время титрования периодически измеряют закономерно изменяющуюся электропроводность раствора и строят кривую в координатах электропроводность — объем раствора, пошедшего на титрование. Точку эквивалентности определяют по резкому изменению хода кривой. Метод применяют при объемном анализе сильно окрашенных или мутных растворов, в которых не могут быть использованы окрашенные индикаторы. Роль индикатора здесь играет электропроводность. Например, при титровании раствора соляной кислоты щелочью более подвижные ионы водорода замещаются на менее подвижные, например ионы натрия:

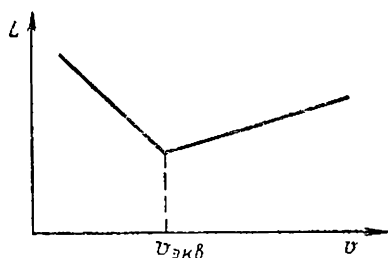
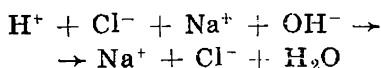


Рис. 35. Зависимость электрической проводимости при кондуктометрическом титровании раствора HCl от объема раствора, пошедшего на титрование.

шой порции щелочи часть ионов водорода связывается гидроксид-ионами в малодиссоциированное соединение (H_2O). Это приводит к замене части ионов водорода, обладающих высокой подвижностью, на ионы натрия, имеющие намного меньшую подвижность. Поэтому электропроводность раствора уменьшается (рис. 35). Последующее добавление щелочи приводит к дальнейшей замене ионов водорода на ионы натрия и уменьшению электропроводности раствора. Наименьшее значение электропроводности раствора наблюдается в точке эквивалентности, где все ионы водорода заменены на ионы натрия. Дальнейшее добавление щелочи сверх эквивалентного количества будет приводить к возрастанию электропроводности раствора как в связи с увеличением общей концентрации электролитов (NaOH и NaCl) в растворе, так и (главным образом) в связи с высокой подвижностью вводимых в раствор гидроксид-ионов. Такой метод определения точки эквивалентности по изменению электропроводности раствора носит название метода кондуктометрического титрования.

Кондуктометрический метод позволяет решать и более сложные задачи — одновременное титрование слабой и сильной кислот щелочью, одновременное титрование щелочью кислоты и соли, образующей с ионами OH^- нерастворимое соединение, и др.

§ 5. ОБЩАЯ СХЕМА РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В водных растворах электролитов энергия теплового движения значительно превышает энергию электростатического притяжения противоположно заряженных ионов. Однако в неводных растворителях, для которых диэлектрическая проницаемость D значительно меньше, чем для воды, эти энергии соизмеримы, и поэтому наблюдается образование ионных пар. Ионные пары представляют собой ассоциаты, образованные за счет электростатического взаимодействия двух сольватированных противоположно заряженных ионов. В случае симметричных электролитов, когда $z_K = z_A$, ионные пары электрически нейтральны и, подобно нейтральным молекулам, не участвуют в процессе переноса электричества при электролизе. Энергия электростатического взаимодействия двух ионов, равная $(z_K z_A) e^2 / Dr$ (где r — среднее расстояние между центрами сольватированных ионов), при каком-то значении $r = r_{\text{кр}}$, называемом критическим расстоянием, равна наиболее вероятному значению энергии теплового движения $2kT$:

$$\frac{(z_K z_A) e^2}{Dr_{\text{кр}}} = 2kT, \text{ или } r_{\text{кр}} = \frac{z_K z_A e^2}{2kTD} \quad (\text{VI.5.1})$$

Для 1,1-бинарного электролита при 298 К $r_{\text{кр}}$ равно $0,275 \times 10^3 / D$ нм. Если в растворе среднее расстояние между ионами

равно $r_{кр}$, то на каждый ион приходится объем $r_{кр}^3$. Поэтому критическая концентрация $c_{кр}$, при которой энергия электростатического взаимодействия равна энергии теплового движения, равна:

$$c_{кр} \approx \frac{10^{24}}{2Nr_{кр}^3} \text{ моль/л,} \quad (\text{VI.5.2})$$

где $r_{кр}$ выражено в нанометрах.

Подставив в (VI.5.2) значение $r_{кр}$ из (VI.5.1) и произведя все вычисления, можно получить связь между диэлектрической проницаемостью растворителя и значением $c_{кр}$ для этого растворителя:

D	:	2	10	20	30	50	80
$c_{кр}$	$\frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$3 \cdot 10^{-4}$	0,04	0,3	1,0	5,0	20

При концентрациях электролита больших, чем $c_{кр}$, энергия электростатического взаимодействия ионов противоположного знака превышает энергию теплового движения ионов, что приводит к образованию ионных пар.

Из приведенных данных следует, что в воде, для которой значение D близко к 80, образование ионных пар можно ожидать только при очень высоких концентрациях (~ 20 моль/л), которые, как правило, превышают растворимость солей. Однако в растворителях с более низкими значениями D образование ионных пар следует ожидать уже при значительно меньших концентрациях. Так, для растворителей с $D = 2 \div 30$ ассоциация может наблюдаться при концентрациях $0,0001 \div 1,0$ моль/л.

Образование ионных пар в растворах проявляется в отклонении от линейности экспериментальной зависимости λ от $c^{1/2}$, соответствующей закону Кольрауша и теории Дебая — Онзагера для полностью диссоциированных электролитов. Такое отклонение от линейности и наличие минимума на кривой зависимости λ от $c^{1/2}$ получило название аномальной электропроводности и впервые было установлено в 1890 г. И. А. Каблуковым при изучении растворов хлорида водорода в амилловом спирте.

Ассоциация ионов в ионные пары подчиняется закону действующих масс и может быть описана уравнением равновесия:



Константа равновесия (VI.5.3) называется константой образования ионной пары или константой ассоциации ионов (K_{acc}); она равна:

$$K_{acc} = \frac{[K^+ \cdot A^-]}{[K^+] \cdot [A^-]} \quad (\text{VI.5.4})$$

Очевидно, что K_{acc} обратно константе диссоциации ионной пары: $K_d = K_{acc}^{-1}$. Константа диссоциации может быть найдена из

экспериментальных данных по зависимости λ от $c^{1/2}$, используя уравнение, аналогичное закону разбавления Оствальда:

$$K_d = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}, \quad (\text{VI.5.5})$$

с учетом того, что $\alpha = \lambda/\lambda_0$, где α — степень диссоциации ионной пары. Таким образом было установлено, например, что хлорид натрия в метиловом ($D = 31,5$) и этиловом ($D = 24,5$) спиртах является не полностью диссоциированным электролитом и образует ионные пары с константами диссоциации, равными соответственно 0,22 и 0,018.

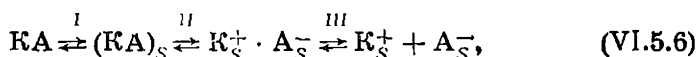
В разбавленных растворах электролитов электролитическая диссоциация — переход от несольватированных молекул растворенного вещества к свободным сольватированным ионам — может быть представлена тремя последовательными стадиями:

I — сольватация молекул растворенного вещества;

II — ионизация сольватированных молекул с превращением их в ионные пары;

III — диссоциация ионных пар на сольватированные ионы.

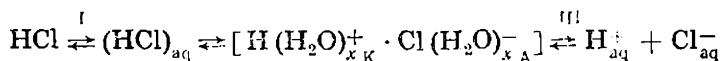
Поэтому диссоциацию 1,1-электролита КА можно представить схемой:



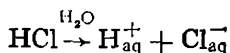
где КА и $(\text{КА})_S$ — несольватированные и сольватированные молекулы растворенного вещества; $\text{K}_S^+ \cdot \text{A}_S^-$ — ионная пара; K_S^+ и A_S^- — свободные сольватированные ионы.

Для конкретных случаев диссоциации электролитов в растворе общая схема (VI.5.6) может принимать более простую форму. Вот несколько примеров.

1) В водном растворе хлорида водорода гидратация, ионизация и диссоциация протекают практически полностью. Поэтому вместо общей формы



можно просто записать:



2) В водном растворе хлорида натрия отсутствует стадия ионизации, так как уже в твердом состоянии хлорид натрия состоит не из молекул, а из ионов.

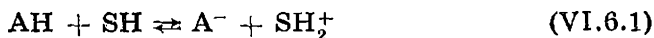
3) В водном растворе уксусной кислоты следует учесть, что наличие карбоксильной группы в молекуле CH_3COOH (способной к образованию водородных связей с молекулами воды) приводит к тому, что гидратация молекул CH_3COOH (I стадия) и диссоциация ионных пар (III стадия) очень велики. Однако,

вследствие того что ацетат-ион имеет большее сродство к протону, чем молекула воды, ионизация CH_3COOH незначительна. Поэтому $K_S \gg 1$, а $K_I \ll 1$ — константа равновесия первой стадии намного больше, а второй стадии — намного меньше единицы.

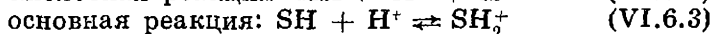
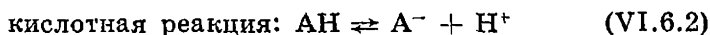
§ 6. ПРОТОЛИТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Классическая теория кислот и оснований, сформулированная Аррениусом, определила понятие «кислота» как протонсодержащее вещество, отщепляющее в растворе ион водорода. Понятие «основание» определялось как протон- и кислородсодержащее вещество, отщепляющее в растворе гидроксид-ион. В 1923 г. И. Н. Бренстед и Н. Лоури предложили гораздо более широкое определение этих понятий, легшее в основу так называемой протолитической теории кислот и оснований.

По И. Н. Бренстеду и Н. Лоури, кислотой является протонсодержащее вещество AH , которое при взаимодействии с другим протонсодержащим веществом SH выступает в качестве донора протонов:



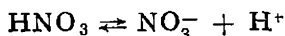
Вещество SH , которое акцептирует протон, является основанием. Если SH находится в избытке, то оно называется растворителем. Реакция (VI.6.1), получившая название полной кислотно-основной реакции, может быть представлена состоящей из двух реакций (полуреакций):

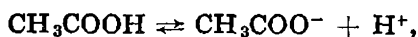


В результате полуреакции (VI.6.2) образуется так называемый лиганд-ион A^- , являющийся основанием, сопряженным с кислотой AH , а в результате полуреакции (VI.6.3) — лионий-ион SH_2^+ , который является кислотой, сопряженной с основанием SH . Таким образом, полная кислотно-основная реакция содержит две сопряженные кислотно-основные пары.

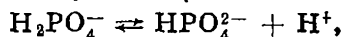
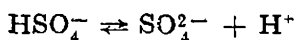
Полуреакции (VI.6.2) и (VI.6.3) аналогичны окислительным и восстановительным полуреакциям для полной окислительно-восстановительной реакции. Действительно, перенос электронов от восстановителя в полной окислительно-восстановительной реакции возможен только при наличии акцептора электронов — окислителя. Аналогично перенос протонов, т. е. диссоциация кислоты AH по реакции (VI.6.1), возможен только при наличии акцептора протонов — основания.

Легко видеть, что теория Бренстеда — Лоури имеет более общий характер, чем классическая теория Аррениуса. Так, в число кислот она включает не только нейтральные молекулы:

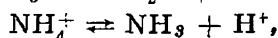




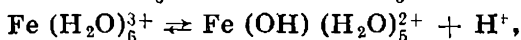
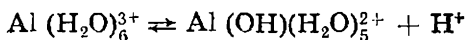
но и анионы:



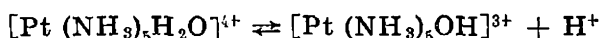
катионы:



комплексные гидраты металлов:



комплексные ионы:



Подобным же образом можно выделить нейтральные основания: H_2O , NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, анионные основания: OH^- , NH_2^- , HPO_4^{2-} , CH_3COO^- , катионные основания: $\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_3^+$, $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH}_3^+$.

Протолитическая теория рассматривает в качестве растворителя не только воду, но и другие протонсодержащие вещества. В общем случае, молекулы растворителей обладают способностью не только принимать протоны, но и отдавать их, т. е. обладают и кислотными, и основными свойствами. Кислотные и основные свойства молекул не находятся в обратной зависимости относительно друг друга. Изучение основности этилового и метилового спиртов показало, что она составляет соответственно $2,5 \cdot 10^{-3}$ и $1,0 \cdot 10^{-2}$ от основности воды. Кислотность этилового спирта равна 0,95 от кислотности воды, а метилового спирта в 3,5 раза больше ее кислотности. Эти данные свидетельствуют о соизмеримости кислотных и основных свойств для молекул воды, метилового и этилового спиртов. Однако для некоторых растворителей может наблюдаться резкое преобладание какого-либо одного свойства — основного или кислотного. Некоторые растворители не проявляют в заметной степени ни кислотных, ни основных свойств. Поэтому оказывается возможным классифицировать растворители по кислотно-основным свойствам на четыре группы:

1. Амфотерные растворители — проявляющие как кислотные, так и основные свойства — вода, алифатические спирты (CH_3OH ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

2. Кислотные растворители — H_2SO_4 , карбоновые кислоты (HCOOH ; CH_3COOH).

3. Основные растворители — этаноламин, этилендиамин, n-бутиламин, пиридин.

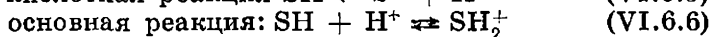
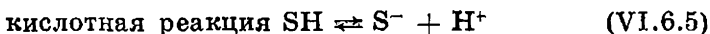
4. Инертные растворители, не проявляющие ни кислотных, ни основных свойств, — гексан, 1,4-диоксан, бензол, хлороформ, ацетон.

В связи с несовпадением кислотных и основных свойств молекул растворителей оказывается возможной их самодиссоциация (самоионизация) по уравнению



с образованием так называемых лиат-иона S^- и лионий-иона SH_2^+ .

Уравнение (VI.6.4) может быть представлено состоящим из двух полуреакций;



В полуреакции (VI.6.5) молекула растворителя выступает как кислота, а в полуреакции (VI.6.6) — как основание. Каждая полуреакция может быть охарактеризована соответствующей константой равновесия. Полуреакция (VI.6.5) характеризуется константой кислотности SH :

$$K_{\text{кисл}} = \frac{a_{S^-} \cdot a_{H^+}}{a_{SH}}, \quad (\text{VI.6.7})$$

полуреакция (VI.6.6.) — константой основности:

$$K_{\text{осн}} = \frac{a_{SH_2^+}}{a_{SH} \cdot a_{H^+}}, \quad (\text{VI.6.8})$$

где a_i — соответствующие активности.

Так как в чистом растворителе $a_{SH} = 1$, то $K_{\text{кисл}} = a_{S^-} \cdot a_{H^+}$ и $K_{\text{осн}} = a_{SH_2^+} / a_{H^+}$. Произведение констант $K_{\text{кисл}}$ и $K_{\text{осн}}$ характеризует равновесие (VI.6.4) и носит название константы автопротолиза:

$$K_{\text{авт.пр}} = K_{\text{кисл}} \cdot K_{\text{осн}} = a_{S^-} \cdot a_{SH_2^+} \quad (\text{VI.6.9})$$

Для амфотерных растворителей $K_{\text{кисл}} \approx K_{\text{осн}}$; для кислотных $K_{\text{кисл}} > K_{\text{осн}}$; для основных $K_{\text{кисл}} < K_{\text{осн}}$.

В случае воды как растворителя константа автопротолиза носит название ионного произведения воды K_{H_2O} . Она равна 10^{-14} и определяет протяженность шкалы кислотности, которая равна 14 единицам рН при переходе от $a_{H^+} = 1$ до $a_{OH^-} = 1$. Как и для воды, для каждого растворителя можно ввести понятие протяженности шкалы кислотности, которая определяется величиной отрицательного десятичного логарифма константы автопротолиза $pK_{\text{авт.пр}} = -\lg K_{\text{авт.пр}}$

В связи с тем что $K_{\text{кисл}}$ и $K_{\text{осн}}$ для разных растворителей не совпадают, взаимное расположение их шкал смещено друг относительно друга.

Полная кислотнo-основная реакция (VI.6 1), т. е. реакция диссоциации кислоты НА в растворителе SH, характеризуется константой равновесия $K_{\text{НА}}$, которая связана с $K_{\text{кисл}}$ и $K_{\text{осн}}$ соотношением

$$K_{\text{НА}} = (K_{\text{кисл}})_{\text{НА}} \cdot (K_{\text{осн}})_{\text{SH}} \quad (\text{VI.6.10})$$

Из равенства (VI.6.10) следует, что диссоциация НА протекает в тем большей степени, чем выше основные свойства SH, т. е. чем больше значение $(K_{\text{осн}})_{\text{SH}}$. Поэтому при переходе, например, от воды к этиловому спирту как растворителю с меньшей основностью наблюдается уменьшение $K_{\text{НА}}$ для кислот НА. Из того же равенства (VI.6.10) следует, что $K_{\text{НА}}$ тем больше, чем выше собственные кислотные свойства НА, т. е. больше значение $(K_{\text{кисл}})_{\text{НА}}$.

В водных растворах сильных неорганических кислот (HClO_4 , H_2SO_4 , HCl , HNO_3) равновесие реакции (VI.6.1) полностью смещено вправо. Это означает, что в результате ее протекания в растворах этих кислот образуется одна и та же сопряженная кислота H_3O^+ — ион гидроксония. Поэтому кислотность этих растворов одинакова.

§ 7. БУФЕРНЫЕ СМЕСИ

Растворы, которые обладают свойством поддерживать в определенных границах постоянную величину pH при добавлении к ним сильных кислот, щелочей, а также при разбавлении, называются буферными. Буферные растворы представляют собой чаще всего растворы слабой кислоты и хорошо диссоциированной соли этой кислоты (сильного электролита) или раствора слабого основания и его хорошо диссоциированной соли. Для выяснения механизма буферного действия рассмотрим в качестве примера буферную смесь, состоящую из слабой уксусной кислоты и ацетата натрия — сильного, практически полностью диссоциированного электролита



Уксусная кислота малодиссоциирована (константа диссоциации ее равна $1,75 \cdot 10^{-5}$):

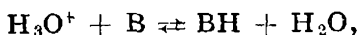


Практически вся кислота в таком растворе будет находиться в молекулярной форме, а все ионы CH_3COO^- образуются в растворе благодаря диссоциации CH_3COONa .

Если к такому раствору добавлять соляную кислоту, то ионы водорода свяжутся с анионами CH_3COO^- в молекулу CH_3COOH и концентрация H^+ практически не изменится. Если к этому раствору добавлять гидроксид натрия, ионы OH^- будут связываться с ионами H^+ , образуя молекулу воды. Это вызовет сдвиг

равновесия диссоциации уксусной кислоты вправо, в результате чего полностью восстановится исходная концентрация ионов H^+ . Это и будет проявлением буферного действия.

По отношению к сильным кислотам ($HClO_4$, HNO_3 , HCl) буферными являются одновременно основания B : CO_3^{2-} , NH_3 , HPO_4^{2-} , CH_3COO^- , $HCOO^-$ и сопряженные с ними кислоты BH : HCO_3^- , NH_4^+ , H_2PO_4 , CH_3COOH , $HCOOH$. При добавлении к ним сильных кислот происходит реакция:



в результате которой сильная кислота (ион гидроксония) замещается слабой кислотой BH . При этом общая (аналитическая) кислотность, т. е. концентрация BH , возрастает. Однако равновесная концентрация ионов водорода, которая может быть рассчитана по уравнению

$$[H^+] = K_{BH} \frac{[BH]}{[B]}, \quad (VI.7.1)$$

увеличивается незначительно. Это объясняется тем, что отношение $[BH] / [B]$ изменяется сравнительно мало. Логарифмирование уравнения (VI.7.1) позволяет получить выражение для расчета pH буферного раствора:

$$pH = pK_{BH} + \lg \frac{[B]}{[BH]} \quad (VI.7.2)$$

По аналогии с последним уравнением можно вывести уравнение для буферной смеси, состоящей из раствора слабого основания (B) и хорошо диссоциированной его соли:

$$pOH = \lg \frac{[S]}{[B]} - \lg K_O, \quad (VI.7.3)$$

где $[B]$ и K_O — исходная концентрация основания и его константа диссоциации; $[S]$ — концентрация соли.

Обычно при приготовлении буферных растворов соблюдается условие $[B] = [BH]$. Тогда из уравнения (VI.7.2) следует, что $pH = pK_{BH}$. Это означает, что буферные растворы «сопротивляются» значительному отклонению pH от значения, равного pK слабой кислоты BH , сопряженной с основанием B .

Если разбавить буферный раствор водой, то отношение $[B] / [BH]$ останется неизменным и pH не изменится. В действительности некоторое, хотя и незначительное, изменение pH произойдет в связи с изменением активности соли, вызванным разведением.

Для количественной характеристики буферных свойств введена величина, которая названа буферной емкостью (β). Она равна количеству эквивалентов кислоты (a) или щелочи (b), которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить pH раствора на единицу:

$$\beta = \frac{\Delta b}{\Delta \text{pH}} = - \frac{\Delta a}{\Delta \text{pH}} \quad (\text{VI.7.4})$$

Чем больше буферная емкость, тем больше необходимо кислоты или щелочи, чтобы изменить рН на одну и ту же величину.

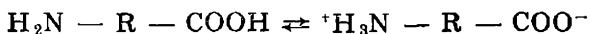
Для экспериментального определения буферной емкости в 1 л раствора добавляют определенное количество кислоты (*a*) или щелочи (*b*), определяют рН до добавления кислоты или щелочи (рН₁); после добавления измеряют рН₂ и вычисляют ΔрН: ΔрН = рН₂ — рН₁ и буферную емкость:

$$\beta = \frac{b}{\Delta \text{pH}} = - \frac{a}{\Delta \text{pH}} \quad (\text{VI.7.5})$$

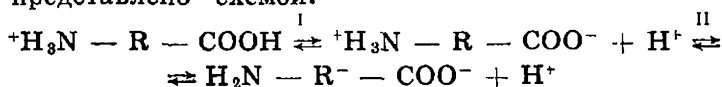
Расчет показывает, что буферная емкость тем больше, чем больше концентрация раствора.

Растворы, содержащие как акцептор протонов (основание В), так и донор протонов (кислоту ВН), проявляют буферные свойства одновременно по отношению к сильным кислотам и основаниям. Свойство: быть одновременно акцептором и донором протонов называется амфотерностью. Амфотерностью могут обладать и растворы индивидуальных веществ (например, растворы кислых солей многоосновных кислот — NaHCO₃, Na₂HPO₄, NaH₂PO₄, в которых анионы являются одновременно донорами и акцепторами протонов). Поэтому растворы таких солей обладают буферными свойствами.

Буферными свойствами обладают также и растворы многих органических веществ, в частности аминокислоты, несущие как кислотную функцию (карбоксигруппы), так и основную функцию (аминогруппы). В связи с большой основностью аминогруппы и высокой кислотностью карбоксигруппы оказывается возможным внутримолекулярный перенос протона по реакции



с образованием биполярных или так называемых цвиттер-ионов. Полное равновесие диссоциации аминокислот может быть представлено схемой:



В кислой области при рН < 6,1 доминирует равновесие I с кислотой ${}^+\text{H}_3\text{N} - \text{R} - \text{COOH}$ и сопряженным основанием ${}^+\text{H}_3\text{N} - \text{R} - \text{COO}^-$, а в основной при рН > 6,1 — равновесие II с кислотой ${}^+\text{H}_3\text{N} - \text{R} - \text{COO}^-$ и сопряженным основанием $\text{H}_2\text{N} - \text{R} - \text{COO}^-$. Каждая из этих кислотно-основных пар обладает высокими буферными свойствами в области рН = 2,4 (I) и рН = 9,7 (II)

Буферные смеси играют большую роль в физиологических процессах. Так, во время работы мышц образуется молочная,

масляная и ацетоуксусная кислоты, которые частично попадают в ткани и кровь и могли бы изменить величину рН крови и тканей, вызывая нарушение физиологических процессов. Наличие буферных смесей в живом организме ($\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$; $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{CO}_3$) препятствует изменению в нем рН. Буферные смеси широко используют в химической технологии.

Глава VII. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

К поверхностным явлениям относится совокупность явлений, связанных с особенностями свойств пограничных слоев между двумя соприкасающимися фазами, с наличием избыточной энергии у поверхности раздела. Эти явления могут быть разделены на две основные группы. К первой группе следует отнести явления, связанные с изменением формы поверхностей раздела (капиллярные явления, смачивание, прилипание и др.). Ко второй группе относятся адсорбционные явления, в основе которых лежит изменение состава поверхностного слоя.

Молекулы вещества, расположенные внутри фазы, отличаются по энергетическому состоянию от молекул, находящихся на границе раздела фаз. Во внутренних слоях фазы силы взаимного притяжения для каждой молекулы в среднем по времени одинаковы во всех направлениях, полностью скомпенсированы и равнодействующая их равна нулю. Произвольное перемещение молекулы жидкости или газа внутри фазы в любом направлении не связано с выделением или поглощением энергии. Иначе обстоит дело с молекулами, находящимися на границе раздела фаз. Они испытывают неодинаковое влияние сил межмолекулярного взаимодействия со стороны каждой из соседних фаз, поскольку их физические свойства (плотность, поляризуемость и т. д.) различны.

На границе раздела жидкости с собственным паром или с воздухом силы межмолекулярного взаимодействия оказываются существенно большими со стороны жидкости. Поверхностная молекула испытывает одностороннее притяжение со стороны жидкости, втягивающее ее внутрь жидкости. В общем случае равнодействующая сил межмолекулярного взаимодействия поверхностных молекул перпендикулярна поверхности раздела и направлена в сторону фазы с более интенсивным межмолекулярным взаимодействием. Эта сила, отнесенная к единице площади поверхности раздела, носит название внутреннего давления и является важной характеристикой жидкости. Как правило, внутреннее давление тем больше, чем выше полярность вещества. Втягивая поверхностные молекулы внутрь фазы, внутреннее давление стремится уменьшить поверхность до ми-

нимально возможной в данных условиях. Увеличение площади поверхности раздела фаз связано с выделением молекул из глубины фазы на поверхность, т. е. с совершением работы против сил внутреннего давления. Эта работа W в обратимых изотермических условиях пропорциональна площади образующейся новой поверхности s :

$$-dW = \sigma ds \quad (\text{VII.1.1})$$

Максимальная работа W , взятая со знаком «минус», равна в зависимости от условий ($p = \text{const}$ или $v = \text{const}$) увеличению энергии Гиббса или энергии Гельмгольца. Подобным же образом к увеличению поверхностной энергии Гельмгольца приводит и работа разрыва связей при дроблении твердых тел ($v = \text{const}$), сопровождающаяся увеличением площади поверхности раздела фаз. Коэффициент пропорциональности σ в соотношении (VII.1.1) равен работе увеличения поверхности при постоянной температуре, объеме и составе, отнесенной к единице поверхности. Он численно равен удельной поверхностной энергии Гельмгольца и называется поверхностным натяжением. Применительно к границе двух конденсированных фаз чаще употребляют термин «межфазное натяжение».

Понятие «поверхностное (межфазное) натяжение» было введено в физику еще до того, как была развита термодинамика поверхностных явлений. Величину σ рассматривали как силу, направленную тангенциально к поверхности и стягивающую ее. Однако такая трактовка может привести к ошибочному выводу о том, что существуют особые, отличные от межмолекулярных «поверхностные» силы и увеличение поверхности есть результат ее растяжения, т. е. увеличения расстояния между молекулами в поверхностном слое. Размерность величины σ — энергия на единицу поверхности (джоуль на квадратный метр), или, что то же, сила на единицу длины (ньютон на метр).

§ 2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

В гетерогенных системах, в которых одна из фаз представляет собой сравнительно крупные частицы, поверхность раздела фаз невелика. В таких системах поверхностные явления практически не проявляются. По мере уменьшения размеров частиц (диспергирования) вещества одной из фаз возрастает абсолютная величина поверхности раздела. При этом увеличивается доля атомов (ионов, молекул), принадлежащих поверхностному слою, и поверхностные свойства в дисперсных системах приобретают все большее значение.

Мерой раздробленности или дисперсности системы принято считать дисперсность D — величину, обратную величине размера (диаметра) дисперсной частицы a .

Для удобства сравнения поверхностей раздела принято пользоваться понятием удельной поверхности $s_{уд}$, т. е. вели-

чины поверхности всех частиц, заключенных в единице массы вещества. Легко показать, что величина удельной поверхности пропорциональна дисперсности системы (обратно пропорциональна размеру частиц):

$$s_{уд} = \frac{k_1 a^2}{k_2 a^3} = k \frac{1}{a} = kD,$$

где k_1 , k_2 и k — коэффициенты пропорциональности, связанные с формой частиц. Например, для частиц шарообразной формы $k_1 = \pi$, $k_2 = \frac{\pi}{6}$ и $k = 6$, а для кубической — соответственно 6, 1 и 6. При размерах частиц порядка 10 нм величина удельной поверхности составляет сотни квадратных метров на грамм.

С увеличением удельной поверхности возрастает и величина поверхностной энергии. Таким образом, результатом диспергирования (измельчения) вещества является увеличение роли поверхностных свойств в общих свойствах системы и одновременное увеличение абсолютного значения поверхностной энергии. Это обстоятельство определяет огромное значение поверхностных явлений для дисперсных систем. Поверхностные явления составляют основную причину высокой активности и термодинамической неустойчивости коллоидных систем, лежат в основе методов их приготовления и использования.

§ 3. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПРИРОДА ВЕЩЕСТВА

Величина поверхностного натяжения является мерой интенсивности молекулярно-силового поля в поверхностном слое. Поскольку поверхностное натяжение является результатом нескомпенсированности межмолекулярного взаимодействия в разных фазах, оно определяется разностью интенсивности взаимодействия молекул внутри каждой фазы (когезии) и взаимодействия молекул различных фаз (адгезии). Интенсивность молекулярных взаимодействий внутри фазы в теории поверхностных явлений обычно обозначают термином «полярность». Полярность вещества в очень большой степени связана с такими ее параметрами, как дипольный момент молекул, диэлектрическая проницаемость, поляризуемость молекул, способность к образованию водородной связи между молекулами. Существенную роль играют также плотность (молярный объем) вещества, геометрия строения молекул, ориентация молекул в поверхностном слое, определяющая направление силовых полей, возможная взаимная растворимость граничащих фаз, их химическое взаимодействие.

Экспериментальные методы определения поверхностного натяжения применимы к двухфазным системам с легко подвижной, обратимо изменяемой поверхностью раздела газа с жидкостью или двух несмешивающихся жидкостей. Как правило, они основаны на измерении силы, уравновешивающей поверхностное

натяжение. Прямое определение поверхностной энергии твердых тел невозможно, и величины σ для них оцениваются лишь косвенно. В таблице 3 представлены значения величин поверхностного натяжения ряда жидкостей на границе с их насыщенным паром.

Самое малое поверхностное натяжение оказывается у сжиженных инертных газов, симметричные молекулы которых обладают ничтожной поляризуемостью. Поверхностное натяжение органических жидкостей возрастает с увеличением их полярности. Обращает на себя внимание большая величина поверхностного натяжения воды по сравнению с другими жидкостями. Это связано со склонностью воды к образованию водородных связей. Еще выше поверхностное натяжение расплавленных солей и металлов, для которых характерна ионная связь. Поверхностная энергия твердых тел, определенная косвенными методами, оказалась существенно большей, чем в случае жидкостей.

Т а б л и ц а 3. Поверхностное натяжение жидкостей на границе с их насыщенным паром

Вещество	Температура, °C	$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ² (эрг/см ²)
Жидкий гелий	-270,5	0,30
Жидкий азот	-195	9,8
Гексан	20	18,4
Октан	20	21,8
Этанол	20	22,8
Ацетон	20	23,8
Бензол	20	28,8
Сероуглерод	20	37,7
Фенол	20	42,3
Глицерин	20	63,4
Вода	20	72,7
Расплав хлорида натрия	810	113
Расплав хлорида алюминия	452	125
Ртуть	20	472
Жидкий натрий	97	202
Жидкое железо	1535	1880

Существует некоторая корреляция между поверхностным натяжением жидкости и теплотой ее испарения. Чтобы вывести 1 моль вещества из объема в поверхностный слой, нужно произвести работу, т. е. затратить некоторую энергию. Обычно она составляет 3,5—5 кДж/моль. Эта энергия, равная в изотермическом процессе работе W образования новой поверхности, вычисляется по формуле $W = \omega N \sigma$, где ω — площадь, приходящаяся на одну молекулу в поверхностном слое, N — постоянная Авогадро, σ — поверхностное натяжение. Для этилового спирта, например, $W = 20 \cdot 10^{-20} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 30 \cdot 10^3$ Дж/моль =

≈ 3600 Дж/моль ≈ 4 кДж/моль. Теплоты же испарения составляют 30—50 кДж/моль (для этилового спирта 42,3 кДж/моль). Таким образом, работа, которую нужно совершить, чтобы вывести молекулу на поверхность, составляет 10—20% от работы, необходимой, чтобы полностью оторвать ее от фазы.

На границе двух жидкостей действие силовых полей аддитивно, и значение межфазного натяжения определяется разностью интенсивности силовых полей. Согласно правилу Антонова межфазное натяжение системы жидкость 1 — жидкость 2 равно разности поверхностных натяжений взаимно насыщенных растворов обеих жидкостей на границе с воздухом:

$$\sigma_{12} = \sigma_1' - \sigma_2', \quad (\text{VII.3.1})$$

где σ_1'' — поверхностное натяжение на границе насыщенного раствора жидкости 2 в жидкости 1, σ_2' — поверхностное натяжение на границе насыщенного раствора жидкости 1 в жидкости 2, а σ_{12} — межфазное натяжение на границе насыщенных растворов первой жидкости во второй и второй в первой. При сближении свойств граничащих жидкостей увеличивается их взаимная растворимость и значение межфазного натяжения уменьшается. В предельном случае — при неограниченной растворимости жидкостей — межфазная граница исчезает.

Если молекулы одной из жидкостей содержат одновременно полярные и неполярные группы (например, спирты, амины, органические кислоты), они способны ориентироваться в поверхностном слое полярной группой в сторону более полярной фазы. В этом случае правило Антонова не соблюдается, поскольку строение поверхностного слоя не отражает строения фазы.

§ 4. ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

▼ Для однокомпонентной жидкости поверхностное натяжение σ численно равно работе внешних сил при обратимом изотермическом увеличении площади поверхности на единицу при постоянном объеме (т. е. увеличению энергии Гельмгольца A). Таким образом, $A = \sigma$. По уравнению Гиббса — Гельмгольца

$$U = A - T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_v \quad (\text{VII.4.1})$$

Обозначая полную поверхностную энергию через ε , можно переписать уравнение (VII.4.1) для поверхности в форме:

$$\varepsilon = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_v \quad (\text{VII.4.2})$$

При повышении температуры кинетическая энергия движущихся молекул увеличивается, поверхностное натяжение при

этом уменьшается. При приближении к критической температуре ($T_{кр}$) плотности сосуществующих фаз (жидкости и пара) сближаются, при достижении $T_{кр}$ граница раздела фаз исчезает и поверхностное натяжение становится равным нулю. Для многих веществ экспериментально показано, что в не очень широком температурном интервале уменьшение σ с температурой выражается формулой

$$\frac{d\sigma}{dT} = \alpha\sigma_0, \quad (\text{VII.4.3})$$

где α — константа, а σ_0 — поверхностное натяжение при выбранной начальной температуре. Величина α для разных жидкостей составляет 0,002—0,004 K^{-1} . Нетрудно понять на основании уравнения (VII.4.2), что в том узком температурном интервале, в котором справедливо уравнение (VII.4.3), полная поверхностная энергия не зависит от температуры. ▲

§ 5. РАВНОВЕСИЕ ФАЗ ПРИ ИСКРИВЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА. КАПИЛЛЯРНОСТЬ

До сих пор поверхность раздела фаз считалась плоской. Однако на практике нередко приходится иметь дело с искривленными поверхностями. Например, поверхность капли выпуклая, а поверхность жидкости в смачиваемом капилляре вогнута. Очевидно, что если взаимодействие молекул не ограничивается только взаимодействием с ближайшими соседями, то молекула жидкости, находящаяся на выпуклой поверхности, будет испытывать равнодействующую силу, направленную вглубь жидкости меньшую, чем на плоской поверхности. На вогнутой поверхности эта сила, наоборот, больше. Такое изменение поверхностных взаимодействий вызывает и изменение условий равновесия фаз, разделенных искривленной поверхностью. Если на плоской поверхности давление в обеих сосуществующих фазах одинаково, то на искривленной поверхности возникает добавочное давление, направленное в сторону той фазы, по отношению к которой поверхность вогнута. Другими словами, при равновесии давление в фазе, отделенной от другой фазы вогнутой поверхностью, больше. Разность давлений, возникающая по обе стороны искривленной поверхности жидкости, носит название капиллярного (или лапласова) давления. Величина капиллярного давления зависит от кривизны поверхности и поверхностного натяжения и выражается уравнением Лапласа.

▼ Рассмотрим элементарный участок искривленной поверхности с площадью $s = l_1 l_2$ (рис. 36). Если r_1 и r_2 — радиусы кривизны криволинейных отрезков l_1 и l_2 , то площадь s равна:

$$s = l_1 \cdot l_2 = r_1 \varphi_1 \cdot r_2 \varphi_2,$$

где φ_1 и φ_2 — соответствующие центральные углы. Если под действием силы, вызванной разностью давлений Δp по обе стороны поверхности, сама поверхность сместилась на величину dr без изменения кривизны, то произошло увеличение этой поверхности на величину ds . Затраченная работа dW может быть вычислена двумя способами: работа dW равна произведению силы на путь: $dW = \Delta p s dr$. Но эта же работа dW равна произведению поверхностного натяжения на прирост поверхности $dW = \sigma \cdot ds$. Поэтому

$$\sigma ds = \Delta p s dr = \varphi_1 \varphi_2 r_1 r_2 \Delta p dr \quad (\text{VII.5.1})$$

Найдем теперь ds . Очевидно, что

$$ds = \varphi_1 \varphi_2 (r_1 + dr) (r_2 + dr) - \varphi_1 \varphi_2 r_1 r_2$$

После несложных преобразований, пренебрегая членом $(dr)^2$ как величиной бесконечно малой второго порядка, получим

$$ds = \varphi_1 \varphi_2 r_1 dr + \varphi_1 \varphi_2 r_2 dr \quad (\text{VII.5.2})$$

Подставляя (VII.5.2) в (VII.5.1) и деля обе части уравнения на $r_1 r_2 \varphi_1 \varphi_2$, получим формулу Лапласа, выражающую избыток давления со стороны вогнутой поверхности: ▲

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{VII.5.3})$$

Если поверхность сферическая, то $r_1 = r_2$, и лапласово давление равно:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} \quad (\text{VII.5.4})$$

Вследствие существования лапласова давления величина давления насыщенного пара жидкости при данной температуре зависит от формы поверхности.

▼ Обозначим через r радиус сферической поверхности раздела фаз (радиус капли), через p_0 — давление насыщенного пара над плоской ($r = \infty$), а через p — над выпуклой поверхностью. Перенесем некоторое количество жидкости dm с плоской поверхности жидкости в каплю радиуса r путем обратимого изотермического испарения при давлении p_0 , обратимого сжатия пара от p_0 до p и последующей обратимой изотермической конденсации при p . Поскольку работа испарения и работа конденсации в этих условиях равны и противоположны по знаку, то общая работа переноса dW , совершаемая над системой, оказывается работой сжатия пара:

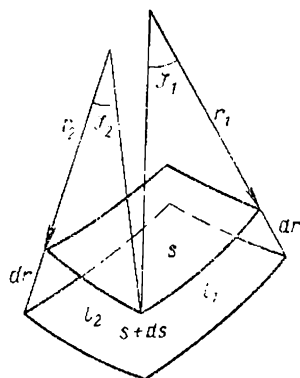


Рис. 36. Лапласово давление на искривленной поверхности.

$$dW_1 = \frac{dm}{M} RT \ln \frac{p_0}{p} \quad (\text{VII.5.5})$$

Здесь M — молярная масса. С другой стороны, при переносе dm вещества вследствие увеличения массы капли увеличивается ее радиус на dr и поверхность на ds , что требует затраты энергии на работу против сил поверхностного натяжения (работу увеличения поверхности).

В обоих случаях осуществляется перенос количества вещества dm , поэтому работы dW_1 и dW_2 равны по абсолютной величине и противоположны по знаку:

$$\frac{dm}{M} RT \ln \frac{p_0}{p} = -\sigma ds \quad (\text{VII.5.6})$$

Так как масса капли m радиуса r равна $m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$ (где ρ — плотность жидкости), то $dm = 4\pi r^2 dr$. Поверхность капли $s = 4\pi r^2$, поэтому $ds = 8\pi r dr$. Подставляя эти значения в (VII.5.6) и решая уравнение относительно r , получим (учтя, что $\frac{M}{\rho} = v$ — молярный объем жидкости) уравнение (VII.5.7): ▲

$$r = - \frac{2\sigma v}{RT \ln \frac{p_0}{p}} \quad (\text{VII.5.7})$$

Это уравнение носит имя В. Томсона (Кельвина). Для вогнутой поверхности кривизна отрицательна, и уравнение Томсона имеет вид:

$$r = - \frac{2\sigma v}{RT \ln \frac{p}{p_0}} \quad (\text{VII.5.8})$$

Уравнение Томсона, как и уравнение Лапласа, является основным уравнением физической химии поверхностных явлений.

Анализ полученного уравнения приводит к ряду важных следствий:

1. Давление насыщенного пара жидкости p_0 над плоской поверхностью (поверхность с бесконечно большим радиусом кривизны, $r = \infty$) меньше, чем давление пара p над каплей радиуса r ($p_0 < p$), но больше, чем давление пара p над вогнутой поверхностью ($r < 0$, $p_0 > p$).

2. Чем меньше размер капли, тем больше равновесное давление ее насыщенного пара и, следовательно, тем выше значение химического потенциала жидкости, т. е. тем менее устойчиво ее состояние. Если в системе одновременно существуют капли различных размеров (такая система называется полидисперсной), давление насыщенного пара над ними различно. Поэтому мелкие капли, обладая большим давлением пара, испаря-

ются; испарившееся вещество может конденсироваться на поверхности более крупных частиц и на плоской поверхности. Такой процесс роста крупных частиц за счет исчезновения (испарения) мелких носит название изотермической перегонки (переконденсации). Таким образом, всякая полидисперсная система термодинамически неравновесна, а потому неустойчива.

3. Равновесие твердых частиц по отношению к жидкому раствору можно выразить уравнением, сходным с уравнением Томсона. В растворе мерой интенсивности перехода вещества в другую фазу является концентрация насыщенного раствора, и применительно к дисперсной системе твердая фаза — раствор уравнение, аналогичное уравнению Томсона, может быть записано в виде:

$$r = \frac{2\sigma v}{RT \ln \frac{c}{c_0}}, \quad (\text{VII.5.9})$$

где c_0 — концентрация насыщенного раствора (растворимость) вещества, c — концентрация вещества в растворе, равновесном с кристалликами размером r . Хотя в отличие от капель, поверхность которых искривлена, поверхность кристаллов, даже самых мелких, — это совокупность плоских граней, но аналогия вызывается тем, что доля поверхностных молекул, особых по своим свойствам, несущих избыточную энергию, велика. Поэтому при растворении высокодисперсного вещества можно получить концентрацию раствора выше обычной растворимости. Термодинамическая неравновесность таких систем обуславливает перекристаллизацию вещества — рост крупных кристаллов в пересыщенном растворе за счет растворения мелких (выращивание кристаллов). Формула (VII.5.9), выведенная В. Оствальдом, а затем Г. Фрейндлихом, дает возможность, исследуя растворимость как функцию размеров частиц, рассчитывать поверхностную энергию Гиббса на границе твердое тело — жидкость, $\sigma_{т-ж}$. Например, для BaSO_4 найдено, что растворимость частиц с размером $r = 2$ мкм равна 15,3 ммоль/л, а растворимость частиц с $r = 0,3$ мкм равна 18,2 ммоль/л. При подстановке этих данных в уравнение (VII. 5.9) для величины $\sigma_{т-ж}$ получается значение $1250 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

4. Повышение давления насыщенного пара над высокодисперсными частицами по сравнению с частицами крупных размеров обуславливает и некоторое понижение температуры их плавления. Например, уменьшение размера частиц салолола до 8 мкм понижает его температуру плавления от 42 до 38 °С. Такие данные также позволяют составить представление о возможных значениях поверхностной энергии твердых тел.

Особенности условий равновесия на искривленных поверхностях лежат в основе так называемых капиллярных явлений. Если поверхность раздела фаз подвижна (поверхность

жидкость — газ или жидкость — жидкость), ее форма изменяется под влиянием поверхностного натяжения, стремясь к форме, отвечающей минимальной поверхности. При смачивании жидкостью стенок капилляра в нем образуется вогнутый мениск, и уменьшение давления под ним компенсируется подъемом жидкости в капилляре (всасывание). При несмачивании образуется выпуклый мениск, и следствием является опускание жидкости в капилляре. С описываемыми явлениями связано также возникновение значительных пересыщений при образовании новой фазы. Вначале образуются зародышевые частицы весьма малых размеров. Давление пара (или концентрация раствора), равновесное по отношению к таким высокодисперсным агрегатам (кластерам), заметно выше давления насыщенного пара (концентрации насыщенного раствора). Таким образом, для образования мелких зародышей необходимо накопление избыточной энергии, т. е. создание пересыщенных состояний (пересыщенный пар при конденсации, пересыщенный раствор при кристаллизации и т. д.), что сильно тормозит образование новой фазы. Теория кинетики зародышеобразования представляет одну из важных и сложных задач современной физической химии.

§ 6. АДГЕЗИЯ И КОГЕЗИЯ. СМАЧИВАНИЕ И РАСТЕКАНИЕ

При соприкосновении двух разнородных твердых или жидких фаз вследствие взаимодействия разнородных поверхностных молекул возникает связь между этими фазами, называемая адгезией («прилипанием»). Адгезия, следовательно, характеризует прилипание вещества одной фазы к веществу другой фазы и измеряется работой разрыва (или сопротивлением разрыву) соприкасающихся фаз на единицу площади контакта. Межмолекулярное сцепление между молекулами одной фазы называют когезией.

Расчет работы адгезии и работы когезии иллюстрирует рисунок 37. При разрыве столбиков единичного сечения двух различных фаз (1 и 2) затрачивается энергия на возникновение поверхностей раздела этих фаз с газом (обычно с воздухом) (фаза 0) с поверхностным натяжением σ_{10} и σ_{20} соответственно.

Одновременно перестает существовать поверхность раздела этих фаз между собой, характеризующаяся поверхностным натяжением σ_{12} . Таким образом, работа адгезии W_a может быть рассчитана следующим образом:

$$W_a = \sigma_{10} + \sigma_{20} - \sigma_{12}. \quad (\text{VII.6.1})$$

Рис. 37. Иллюстрация к расчету работы адгезии (I) и работы когезии (II).

Применив подобную схему к разрыву столбика одной фазы

(рис. 37, II), получим, что работа когезии W_k затрачивается на образование двух единичных поверхностей с поверхностным натяжением σ_{10} :

$$W_k = 2\sigma_{10} \quad (\text{VII.6.2})$$

Сопоставление величин работы когезии и адгезии дает наглядное представление о соотношении сил сцепления между молекулами одного вещества (жидкого или твердого тела) и молекулами двух разнородных жидких или твердых тел. Адгезия между двумя твердыми телами обычно весьма мала, поскольку из-за неровностей поверхности истинная площадь контакта твердых тел гораздо меньше, чем кажущаяся площадь соприкосновения. Поэтому использование уравнения (VII.6.1) в случае двух твердых тел не вполне правомерно. Если соприкасающиеся тела находятся в пластичном или эластичном состоянии, адгезия увеличивается.

При одновременном контакте трех фаз условия равновесия системы определяются соотношением взаимной адгезии всех трех фаз. Если хотя бы одна из фаз — жидкость, ее подвижная граница может изменять форму, удовлетворяя стремление системы к минимуму поверхностной энергии. Капля жидкости, нанесенная на поверхность твердого тела или другой жидкости, может либо растекаться по поверхности, смачивать ее, либо оставаться на поверхности в виде капли (линзы).

Рассмотрим систему, состоящую из капли жидкости 1, нанесенной на поверхность твердого тела 2 в среде газа 0 (рис 38). Периметр капли на поверхности твердого тела является границей взаимодействия (соприкосновения) всех трех сред одновременно. В точке А на контурной окружности капли на поверхности приложены: сила поверхностного натяжения на границе жидкость — газ σ_{10} , сила поверхностного натяжения на границе твердое тело — газ σ_{20} , сила межфазного натяжения на границе твердое тело — жидкость σ_{12} . Каждая из этих сил направлена перпендикулярно границе взаимодействия трех фаз (периметру капли на поверхности), тангенциально к соответствующей поверхности раздела и стремится сократить эту поверхность.

Угол Θ между поверхностью капли и поверхностью твердого тела, измеряемый со стороны жидкости, носит название краевого угла или угла смачивания. Форма капли в состоянии равновесия соответствует минимуму энергии Гельмгольца (или Гиббса) системы. При этом

$$\sigma_{12} - \sigma_{20} + \sigma_{10} \cos \Theta = 0, \quad (\text{VII.6.3a})$$

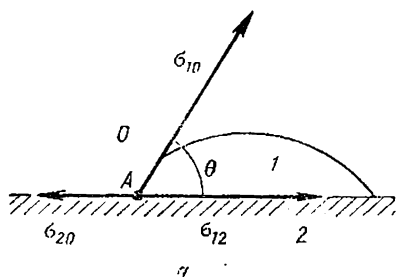
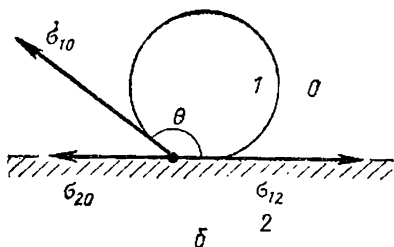


Рис. 38. Смачивание на границе трех фаз.



или

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{20} - \sigma_{12}}{\sigma_{10}} = B \quad (\text{VII.6.36})$$

Уравнение (VII.6.36) называют уравнением Юнга. Величина $B = \cos \Theta$ определяется соотношением величин поверхностной энергии Гельмгольца твердого тела на границе с жидкостью (σ_{12}) и газовой фазой (σ_{20}) и является критерием способности жидкости смачивать твердое тело.

Рис. 39. Несмачивание на границе трех фаз.

Значения $B = \cos \Theta$ лежат в пределах $-1 < \cos \Theta < 1$. Если угол Θ острый (рис. 38) и $\cos \Theta > 0$, т. е. $\sigma_{20} > \sigma_{12}$, жидкость смачивает твердое тело. Если угол Θ тупой (рис. 39) и $\cos \Theta < 0$, жидкость не смачивает твердое тело. В этом случае $\sigma_{12} > \sigma_{20}$.

Так как оперировать понятиями σ_{12} и σ_{20} затруднительно, то следует более наглядно представить условия смачивания в терминах работы когезии W_k и адгезии W_a . Из уравнений (VII.6.1) и (VII.6.3а) следует:

$$W_a = \sigma_{10} (1 - \cos \Theta) \quad (\text{VII.6.4})$$

Принимая во внимание уравнение (VII.6.2), получим: $(2W_a/W_k) - 1 = \cos \Theta$. Следовательно, жидкость не смачивает твердое тело ($\cos \Theta < 0$, $\Theta > 90^\circ$), если когезия жидкости более чем вдвое превышает ее адгезию к твердому телу $W_a < \frac{W_k}{2}$. Смачивание ($\Theta < 90^\circ$ и $1 > \cos \Theta > 0$) наблюдается, если $\frac{W_k}{2} < W_a < W_a^2$. Если же $W_a = W_k$ (тем более, если $W_a > W_k$), краевой угол равен нулю, $\cos \Theta = 1$, и жидкость растекается по поверхности твердого тела или другой жидкости с образованием в пределе мономолекулярного слоя.

Таким образом, условием хорошего смачивания жидкостью твердого тела является слабое взаимодействие между ее молекулами (слабая когезия). Жидкости с малым поверхностным натяжением обычно хорошо смачивают поверхности. Например, углеводороды, поверхностное натяжение которых невелико и составляет около 20—30 мДж/м², смачивают практически любую поверхность. Вода, поверхностное натяжение которой при 20 °С составляет 72 мДж/м², смачивает лишь гетерополярные вещества (стекло, алюмосиликаты, некоторые минералы, ионные кристаллы). Ртуть (поверхностное натяжение 472 мДж/м²) практически не смачивает твердые тела. Принято называть лиофильными поверхности, хорошо смачиваемые жидкостью ($\cos \Theta > 0$), в частности гидрофильными — поверхности, сма-

чиваемые водой; лиофобными — поверхности, не смачиваемые жидкостью ($\cos \theta < 0$); гидрофобными — поверхности, не смачиваемые водой. К веществам с наиболее гидрофобной поверхностью относятся все углеводороды и другие органические соединения с большими углеводородными радикалами. Все эти вещества олеофильны (т. е. хорошо смачиваются неполярными органическими веществами, «маслами»). Из неорганических соединений к веществам со сравнительно гидрофобной поверхностью относятся графит, сера, сульфиды тяжелых металлов (неионогенные вещества).

Если твердое тело погрузить в жидкость, происходит смачивание его поверхности. При этом исчезает граница раздела твердое тело — газ и возникает граница раздела твердое тело — жидкость. Поскольку полная энергия первой поверхности всегда больше полной энергии второй поверхности, то происходит выделение энергии в форме теплоты. Эта энергия носит название теплоты смачивания и представляет собой убыль полной энергии при образовании межфазной поверхности жидкость — твердое тело. Теплота смачивания является чувствительной мерой гидрофобности или гидрофильности поверхности. В случаях, когда весьма затруднительно определить краевой угол (например, при смачивании порошков), она является единственной характеристикой смачивания.

Различие смачивания водой разных поверхностей лежит в основе процессов флотации, широко используемых при обогащении полезных ископаемых. Этот процесс будет подробно рассмотрен в главе XIX. Смачивание играет большую роль и в некоторых других практически важных процессах. Отмывка, стирка, крашение, белие текстильных волокон и тканей требуют хорошего смачивания. При распылении инсектицидов требуется, чтобы распыляемая жидкость хорошо смачивала поверхность листьев и хитиновый покров насекомых.

В ряде случаев требуется снижение смачиваемости поверхности (повышение краевого угла). Вода не должна смачивать ткань зонта, плаща или палатки; строительные материалы должны быть по возможности гидрофобными. Большое значение имеет снижение гидрофильности почв, способствующее уменьшению испарения воды из них. Для защиты разнообразных материалов от действия воды широко применяется гидрофобизация поверхности. Для создания гидрофобных покрытий обычно используют органические или кремнийорганические соединения, катионоактивные или содержащие полярные функциональные группы.

§ 7. РАСТЕКАНИЕ. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПЛЕНКИ

Если работа адгезии больше работы когезии, то капля жидкости, нанесенная на поверхность другой жидкости или твердого тела, не существует в виде капли (линзы), а растекается по поверхности, образуя тонкие слои или поверхностные пленки.

Условие растекания капли жидкости 1 по поверхности жидкости 2 может быть записано в форме $W_a - W_k \geq 0$, что в соответствии с (VII.6.1) и (VII.6.2) дает:

$$\sigma_{20} - \sigma_{10} - \sigma_{12} \geq 0 \quad (\text{VII.7.1})$$

Следовательно, растеканию жидкости 1 по поверхности жидкости 2 способствует малая величина σ_{10} и σ_{12} и большая величина σ_{20} . Неполярная жидкость хорошо растекается по поверхности более полярной жидкости. Органические кислоты и спирты с длинными цепями, имеющие сродство к воде благодаря наличию полярных функциональных групп, хорошо растекаются на ее поверхности, гексан растекается слабее, а сероуглерод и бромформ остаются на поверхности воды в виде линзы. На поверхности ртути растекаются практически все жидкости.

В соответствии с правилом Антонова в уравнение (VII.7.1) должны входить не поверхностные натяжения чистых жидкостей, а поверхностные натяжения взаимно насыщенных растворов (в ряде случаев, даже при ничтожной взаимной растворимости, пограничное натяжение жидкостей заметно уменьшается). Например, при нанесении бензола на воду ($\sigma_{12} = 35$ мДж/м²) вначале $\sigma_{20} = 72$ мДж/м² и $\sigma_{10} = 28,9$ мДж/м², а после взаимного насыщения жидкостей величины поверхностных натяжений становятся равными соответственно 62,2 мДж/м² и 28,8 мДж/м², $\sigma_{12} = 35$ мДж/м². Поэтому вначале условие растекания соблюдается ($72 - 28,9 - 35 = 8,1 > 0$), а потом перестает выполняться, и при нанесении на воду бензол вначале растекается по поверхности, а потом стягивается в линзу.

Образование пленок нерастворимых веществ на поверхности воды — это наиболее распространенное явление, поэтому в дальнейшем для простоты будем говорить именно о таких пленках. Растекание приводит к образованию очень тонких пленок на поверхности воды. Это явление использовалось еще в глубокой древности, когда, по свидетельству Плутарха, моряки укрощали гнев Посейдона, выливая оливковое масло в бушующее море, и волны успокаивались на очень большой поверхности. В. Франклин в XVIII в. установил, что для успокоения волн на поверхности пруда площадью 0,2 га достаточно одной чайной ложки масла. Он же рассчитал, что толщина пленки при этом составляет около 2,5 нм. Подобным действием, как выяснилось, обладают все вещества, молекулы которых содержат длинную углеводородную цепь с присоединенными к ней полярными группами —ОН, —СООН, —NH₂, —SO₃H и т. д. Исследования А. Пококельса и Дж. В. Рэля (конец XIX в.) показали, что растекающиеся по воде вещества образуют на ее поверхности слои, толщина которых соответствует размерам отдельных молекул. Такие слои, толщина которых не превышает размеров молекул, называются мономолекулярными слоями (монослоями).

Часто растекание вещества по поверхности не ограничивается образованием сплошного конденсированного монослоя. При

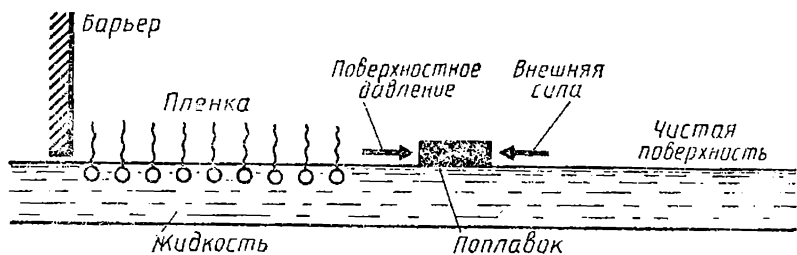


Рис. 40. Схема прибора Ленгмюра для измерения поверхностного давления.

наличии свободной поверхности оно может продолжаться до образования очень разбавленных слоев, молекулы которых не связаны между собой силами когезии. Молекулы такого слоя подвижны и не взаимодействуют между собой, поэтому такой слой может рассматриваться как двумерный газ. Когда двумерный газ разрежен, расстояние между молекулами велико и они свободно движутся по поверхности. Подобно молекулам обычного (трехмерного) газа, они стремятся равномерно распределиться по всей поверхности (двумерному объему) пленки и потому обладают давлением расширения, или поверхностным боковым давлением. Это давление увеличивается при уменьшении площади поверхности пленки. Измерение зависимости поверхностного давления (π) от площади пленки — один из основных методов исследования поверхностных монослоев. Ир. Ленгмюром (1917 г.) был предложен метод и сконструирован прибор (так называемые весы Ленгмюра) для измерения поверхностного давления, используемый и поныне. Схема прибора представлена на рисунке 40. В ванну, покрытую изнутри слоем гидрофобного лака, до краев наливается вода. На поверхность воды между барьером и поплавком наносится исследуемая поверхностная пленка. Перемещение подвижного барьера приводит к изменению площади пленки, в результате чего изменяется и поверхностное давление π . Это давление уравнивается внешней силой, которая может быть измерена чувствительным динамометром, соединенным с поплавком.

Поверхностное давление можно представить как разность поверхностных натяжений чистой воды σ_0 и воды, покрытой пленкой σ , действующих на поплавок с разных сторон:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma$$

При уменьшении площади пленки увеличивается поверхностная концентрация молекул в ней и поверхностное давление, а поверхностное натяжение воды, покрытой пленкой, соответственно уменьшается. Поверхностная концентрация Γ может быть рассчитана как число молей нанесенного на поверхность

вещества, отнесенного к площади s этой пленки: $\Gamma = \frac{n}{s}$ моль/см²; поверхностная концентрация Γ обратна площади s , занимаемой 1 моль вещества:

$$s = \frac{1}{\Gamma} = \frac{s}{n} \quad (\text{VII.7.2})$$

Ир. Ленгмюром и Н. К. Адамом было показано, что в пленках очень малой концентрации зависимость двумерного поверхностного давления от площади (двумерный аналог объема) пленки может быть описана уравнением, аналогичным уравнению состояния идеального трехмерного газа:

$$ps = RT \quad (\text{VII.7.3})$$

При более высоких концентрациях наблюдаются отклонения от этого уравнения. Развивая аналогию между поверхностной пленкой и газом, молекулы которого имеют только две степени свободы, А. Н. Фрумкин предложил для реальной пленки использовать уравнение

$$\left(\pi + \frac{\alpha}{s^2}\right)(s - \beta) = RT, \quad (\text{VII.7.4})$$

в котором α и β соответствуют константам a и b уравнения Ван-дер-Ваальса для трехмерного газа.

На рисунке 41 изображены типичные изотермы состояния поверхностных пленок на воде при 15 °С. Кривая 1 (для лауриновой кислоты $C_{11}H_{23}COOH$) по форме напоминает изотерму состояния трехмерного газа: при сжатии (уменьшение площади ω , приходящейся на одну молекулу) не происходит никаких фазовых переходов. Пленка лауриновой кислоты при 15 °С

находится выше двумерной критической температуры. На кривой 2 (миристиновая кислота $C_{13}H_{27}COOH$) участок c свидетельствует о том, что происходит конденсация двумерного газа с образованием сплошной двумерной пленки. На кривой 3 (пальмитиновая кислота $C_{15}H_{31}COOH$) область, в которой двумерное давление при сжатии не растет (участок b'), лежит при больших ω .

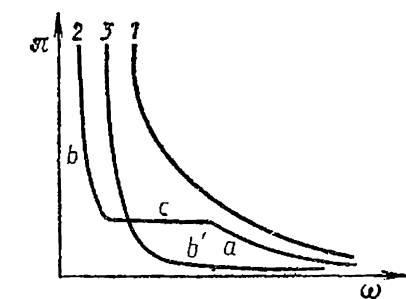


Рис. 41. Зависимость поверхностного давления π от площади ω , занимаемой 1 моль вещества: 1 — лауриновая кислота $C_{11}H_{23}COOH$; 2 — миристиновая кислота $C_{13}H_{27}COOH$; 3 — пальмитиновая кислота.

Силы межмолекулярного взаимодействия молекул поверхностной пленки при этом заметно возрастают и проявляются во взаимном притяжении парафиновых цепей и образова-

нии островков сплошной пленки. В области постоянного давления островки сплошной пленки существуют в равновесии с газообразной пленкой. При дальнейшем сжатии исчезают участки двумерного газа между островками, поверхность покрывается сплошной пленкой и давление резко возрастает (участок *b*). Этот очень крутой участок на изотерме отвечает состоянию мало-сжимаемой двумерной жидкости. Дальнейшее сжатие приводит к механическому разрушению и образованию полимолекулярных слоев.

Абсцисса начала резкого увеличения давления (рис. 41) соответствует площади, приходящейся на единичную молекулу в конденсированной пленке. Опытами Ир. Ленгмюра было показано, что размер площади ω , приходящейся на одну молекулу жирной кислоты в конденсированной пленке, практически не зависит от длины углеводородной цепи. Для пальмитиновой ($C_{15}H_{31}COOH$), стеариновой ($C_{17}H_{35}COOH$) и далее вплоть до гексакозановой ($C_{25}H_{51}COOH$) кислоты им была найдена величина $\omega = 0,21 \text{ нм}^2$. Тот факт, что изменение длины углеводородной цепи от 16 до 26 атомов не влияет на предельную площадь, означает, что молекулы в конденсированной пленке ориентированы перпендикулярно к поверхности. Позднее подобная картина была найдена и для гомологических рядов других органических соединений с полярными группами: спирты $\omega = 0,216 \text{ нм}^2$; амиды жирных кислот $\omega = 0,205 \text{ нм}^2$; сложные эфиры жирных кислот $\omega = 0,220 \text{ нм}^2$. Поэтому можно представить себе расположение молекул в монослое следующим образом. При малых концентрациях, когда силы взаимодействия между молекулами в пленке очень малы и в основном действуют силы адгезии, молекулы расположены беспорядочно и преимущественно «лежат» на воде, удовлетворяя стремлению системы к уменьшению σ . Полярная группа при этом как бы втянута в воду, а углеводородный радикал, выталкиваемый из воды, не дает молекуле погрузиться (раствориться) (рис. 42, *a*). По мере увеличения поверхностной концентрации возрастает взаимодействие между молекулами, проявляющееся в образовании островков пленки. Взаимодействие возрастает тем сильнее, чем больше длина углеводородной цепи молекулы. Поэтому вещества с длинными углеводородными цепочками практически не образуют газообразных пленок (точнее, поверхностное давление в газообразной пленке из них ничтожно мало). В образующихся островках некоторые молекулы могут

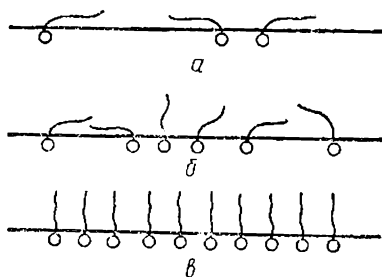


Рис. 42. Схема распределения молекул в поверхностном слое: двумерный газ (*a*); жидкорастаянутое состояние (*б*); конденсированное состояние (*в*).

быть ориентированы почти перпендикулярно к поверхности; ориентация других молекул может быть произвольной, и площадь ω , приходящаяся на одну молекулу, еще не достигает минимального значения (рис. 42, б). Такое состояние, не имеющее аналогии у трехмерных систем, называют жидкорастаянутым. При более высоком давлении расположение молекул в монослое упорядочивается (рис. 42, в): полярная функциональная группа ориентирована по направлению к воде (к более полярной фазе), «погружена» в воду; неполярный углеводородный радикал «выталкивается» из воды, ориентирован в противоположном направлении. Поэтому площадь ω , приходящаяся на одну молекулу в плотном монослое, определяется размером полярной группы и не зависит от длины неполярного углеводородного радикала.

§ 8. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСТВОРОВ

В поверхностном слое раствора присутствуют и молекулы растворителя, и молекулы растворенного вещества. Поэтому поверхностное натяжение раствора отличается от поверхностного натяжения чистого растворителя σ_0 . Если поверхностное натяжение растворенного вещества (σ') больше, чем поверхностное натяжение чистого растворителя, поверхностное натяжение раствора возрастает. Если же поверхностное натяжение растворенного вещества меньше, чем поверхностное натяжение чистого растворителя, то появление молекул растворенного вещества в поверхностном слое приводит к понижению поверхностного натяжения раствора. Молекулы растворенного вещества способны перемещаться в растворе, и за счет этого происходит перераспределение концентраций между объемом и поверхностью раствора, удовлетворяется стремление системы к снижению поверхностной энергии Гельмгольца A . Если $\sigma' < \sigma_0$, они стремятся сосредоточиться в поверхностном слое; если $\sigma' > \sigma_0$, напротив, стремятся перейти в глубь раствора. В обоих случаях концентрация растворенного вещества в объеме раствора и концентрация в поверхностном слое не равны между собой. Изменение концентрации растворенного вещества у поверхности раздела фаз называют адсорбцией.

Снижение σ_0 путем введения в раствор каких-либо добавок имеет огромное практическое значение. Вещества, способные при растворении понижать поверхностное натяжение, называются поверхностно-активными по отношению к данному растворителю (ПАВ).

Вещества, добавление которых приводит к увеличению поверхностного натяжения раствора, называются поверхностно-инактивными по отношению к данному растворителю (ПИВ). Мерой способности растворенного вещества к понижению поверхностного натяжения раствора является величина произ-

водной поверхностного натяжения по концентрации — $\frac{d\sigma}{dc}$, называемая поверхностной активностью. Единица измерения поверхностной активности названа в честь Дж. Гиббса: 1 гиббе = $= 1 \frac{\text{эрг/см}^2}{\text{моль/л}} = 10^{-6} \text{ Дж} \cdot \text{м/моль}$.

Все многообразие зависимостей поверхностного натяжения от концентрации может быть представлено кривыми трех типов (рис. 43). Для поверхностно-активных веществ (ПАВ) характерны кривые типа 1. ПАВ менее полярны по сравнению с раство-

рителем, обладают меньшим, чем растворитель, поверхностным натяжением. Интенсивность взаимодействия молекул растворителя с молекулами ПАВ меньше, чем молекул растворителя между собой. По отношению к воде, полярному растворителю, поверхностно-активными веществами являются органические соединения, состоящие из углеводородного радикала (гидрофобная или олеофильная часть) и полярной группы (гидрофильная часть): карбоновые кислоты, их соли, спирты, амины. Такое дифильное строение молекулы является характерным признаком ПАВ. Углеводородные цепи, не имеющие постоянного дипольного момента, гидрофобны, взаимодействуют с молекулами воды слабее, чем между собой, и выталкиваются на поверхность. Поэтому органические вещества, не обладающие полярной группой (например, парафины, нафтены), в воде практически нерастворимы. Полярные группы типа $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и др. обладают высоким сродством к воде, хорошо гидратируются, и наличие такой группы в молекуле обуславливает растворимость ПАВ. Таким образом, растворимость ПАВ в воде зависит от длины углеводородного радикала (растворимость уменьшается с увеличением длины в гомологическом ряду). Например, карбоновые кислоты $\text{C}_1 - \text{C}_4$ неограниченно растворяются в воде; растворимость кислот $\text{C}_5 - \text{C}_{12}$ заметно падает с ростом числа C-атомов, а при длине углеводородной цепи более C_{12} они практически нерастворимы. Увеличение длины углеводородного радикала молекулы ПАВ на одну CH_2 -группу приводит к увеличению поверхностной активности в 3,2—3,5 раза (это правило называется правилом Дюкло — Траубе).

Зависимость поверхностного натяжения раствора σ от концентрации для водных растворов ПАВ подчиняется эмпирическому уравнению Шишковского:

$$\sigma_0 - \sigma = \Delta\sigma = B \ln \left(\frac{c}{A} + 1 \right), \quad (\text{VII.8.1})$$

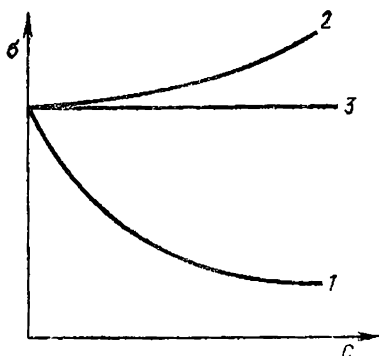


Рис. 43. Зависимость поверхностного натяжения растворов от концентрации.

где B — константа для всего данного гомологического ряда, а A — так называемая удельная капиллярная постоянная является характеристикой данного поверхностно-активного вещества.

Для поверхностно-инактивных веществ (ПИАВ) характерна кривая типа 2 (рис. 43). Поверхностно-инактивные вещества обладают высокой поверхностной энергией, энергия взаимодействия их молекул с молекулами растворителя выше, чем энергия взаимодействия молекул растворителя между собой. Поэтому они хорошо растворимы и втягиваются в глубь раствора. Их концентрация в поверхностном слое невелика (меньше, чем их концентрация в растворе), но поверхностное натяжение раствора больше, чем чистого растворителя.

Поверхностно-инактивными веществами по отношению к воде являются неорганические электролиты — кислоты, основания, соли. Повышение σ , как правило, невелико и становится заметным при сравнительно высоких концентрациях. Полivalentные ионы сильнее повышают поверхностное натяжение. В неводных растворителях неорганические электролиты также повышают поверхностное натяжение. Величина этого эффекта зависит от природы растворителя и чаще всего снижается с уменьшением его полярности.

§ 9. АДСОРБЦИЯ. УРАВНЕНИЕ АДСОРБЦИИ ГИББСА

Если появление одного из компонентов смеси у поверхности раздела фаз приводит к снижению поверхностного натяжения, то ее концентрация у поверхности раздела фаз самопроизвольно увеличивается. Это явление — изменение концентрации вещества у поверхности раздела фаз по сравнению с объемной фазой — называют адсорбцией. Адсорбционные явления многообразны, так как многообразны возможные сочетания агрегатного состояния и состава пограничных фаз. Однако все они имеют общую термодинамическую природу — осуществляются с понижением энергии Гиббса (или энергии Гельмгольца в зависимости от условий).

Дж. Гиббс сформулировал строгое определение понятия адсорбции: адсорбцией данного компонента на границе раздела двух фаз называется разность между фактическим количеством этого компонента в системе и тем его количеством, которое было бы в системе, если бы концентрации в обеих сосуществующих фазах были постоянны вплоть до некоторой геометрической поверхности, разделяющей их. Эта разность может быть положительной или отрицательной. Она обозначается символом Γ (прописная греческая буква «гамма») и имеет размерность моль/м². В дальнейшем величину Γ будем называть избыточной адсорбцией по Гиббсу.

Хотя в приведенном определении адсорбция отнесена к геометрической поверхности, не имеющей толщины (что особенно удобно при выводе уравнений), фактически, конечно, граница между фазами представляет собой очень тонкий слой (поверхностный слой), в котором все свойства отличаются от свойств объемных фаз и изменяются не скачкообразно, а непрерывно. На рисунке 44, например, показано возможное изменение концентрации вблизи границы раздела: концентрация компонента может быть как выше концентраций в обеих фазах (1), так и ниже (2) или иметь промежуточное значение (3). Эта область (на рисунке между линиями mn и $m'n'$) может рассматриваться как поверхностный слой. Таким образом, изучая границу раздела фаз, нужно рассматривать состояние трех фаз: двух объемных и одной поверхностной.

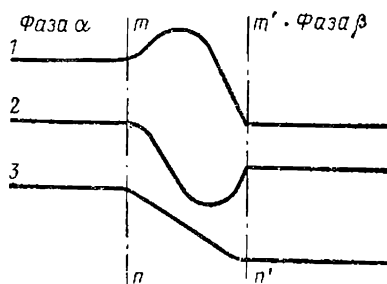


Рис. 44. Изменение концентрации компонентов у границы раздела фаз: mn' — поверхностный слой.

Уравнение, устанавливающее связь между всеми параметрами процесса адсорбции — величиной поверхностного натяжения σ , концентрацией компонента c в одной из фаз, его адсорбцией Γ , было выведено Дж. Гиббсом в 1876 г. Оно является общим термодинамическим уравнением, справедливым для любых составов и природы поверхности раздела фаз. Уравнение Гиббса — одно из важнейших уравнений, описывающих поверхностные явления.

▼ Рассмотрим систему, состоящую из двух компонентов 1 и 2 и двух фаз α и β , разделенных поверхностью раздела с площадью s . Общее число молей каждого компонента в системе равно n_1^0 и n_2^0 . Если мысленно представить себе, что поверхностный слой не имеет толщины и представляет собой геометрическую поверхность, то обе объемные фазы будут иметь постоянный состав вплоть до этой геометрической поверхности. Обозначим число молей каждого компонента в каждой из этих фаз соответственно через $n_1^\alpha, n_1^\beta, n_2^\alpha$ и n_2^β . Так как на поверхности имеет место адсорбция, то, очевидно, $n_1^0 \neq n_1^\alpha + n_1^\beta$ и $n_2^0 \neq n_2^\alpha + n_2^\beta$. По приведенному выше определению адсорбция каждого компонента Γ_1 и Γ_2 , отнесенная к единице площади поверхности, равна:

$$\Gamma_1 = \frac{n_1^0 - n_1^\alpha - n_1^\beta}{s}; \quad \Gamma_2 = \frac{n_2^0 - n_2^\alpha - n_2^\beta}{s} \quad (\text{VII.9.1})$$

Чтобы найти Γ_1 и Γ_2 , напишем уравнение для энергии Гиббса для двух фаз α и β в отдельности и для всей системы в целом [см. главу I, уравнение (I.13.14)]; в последнем случае, очевидно, нужно включить в уравнение член σds :

$$\begin{aligned}
 dG^\alpha &= -S^\alpha dT + v^\alpha dp + \mu_1 dn_1^\alpha + \mu_2 dn_2^\alpha \\
 dG^\beta &= -S^\beta dT + v^\beta dp + \mu_1 dn_1^\beta + \mu_2 dn_2^\beta \\
 dG^0 &= -S^0 dT + v^0 dp + s d\sigma + \mu_1 dn_1^0 + \mu_2 dn_2^0
 \end{aligned}
 \tag{VII.9.2}$$

Из уравнений (VII.9.2) тем же путем, как это делалось в § 5 главы V, получают уравнения Гиббса — Дюгема с учетом поверхностных явлений:

$$\left. \begin{aligned}
 n_1^\alpha d\mu_1 + n_2^\alpha d\mu_2 &= 0 \\
 n_1^\beta d\mu_1 + n_2^\beta d\mu_2 &= 0 \\
 s d\sigma + n_1^0 d\mu_1 + n_2^0 d\mu_2 &= 0
 \end{aligned} \right\}
 \tag{VII.9.3}$$

Сложение двух первых уравнений и вычитание полученной суммы из третьего дает (при учете VII.9.1):

$$-d\sigma = \frac{n_1^0 - n_1^\alpha - n_1^\beta}{s} d\mu_1 + \frac{n_2^0 - n_2^\alpha - n_2^\beta}{s} d\mu_2 = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2
 \tag{VII.9.4}$$

Рассмотрим в качестве примера две конкретные системы: двухкомпонентный жидкий раствор, находящийся в равновесии со своим двухкомпонентным насыщенным паром, и твердое тело, находящееся в равновесии с однокомпонентным газом, совершенно нерастворимым в этом твердом теле.

В первом случае, так как точное положение разделяющей геометрической поверхности несколько условно, то можно выбрать положение, при котором $\Gamma_1 = 0$. Тогда

$$d\sigma = -\Gamma_2 d\mu_2
 \tag{VII.9.4a}$$

Во втором случае вследствие нерастворимости газа в объеме твердого тела объемные свойства этого тела, в частности его химический потенциал, не изменяются при адсорбции. Приписывая твердому телу индекс 1, имеем: $\mu_1 = \text{const}$ или $d\mu_1 = 0$. Поэтому

$$d\sigma = -\Gamma_2 d\mu_2
 \tag{VII.9.4b}$$

(в этом рассуждении можно было заменить твердое тело жидкостью, не растворяющей этот газ).

Итак, в обоих случаях получено одно и то же уравнение. ▲ Адсорбционное уравнение Гиббса имеет вид:

$$d\sigma = -\Gamma_2 d\mu_2
 \tag{VII.9.5}$$

Оно является основным в учении о поверхностных явлениях.

Так как для компонента реального раствора $\mu = \mu_0(T) + RT \ln a$ (где a — активность), то $d\mu = RT d \ln a$. Подставляя это значение в (VII.9.5), получим:

$$d\sigma = -\Gamma \cdot RT d \ln a, \text{ или } \Gamma = - \frac{a}{RT} \frac{d\sigma}{da}
 \tag{VII.9.6}$$

Для реального газа $\mu = \mu_0(T) + RT \ln f$ (где f — фугитивность) и поэтому $d\mu = RT \ln f$. Следовательно,

$$d\sigma = -\Gamma RT d \ln f, \text{ или } \Gamma = -\frac{f}{RT} \frac{d\sigma}{df} \quad (\text{VII.9.7})$$

В разбавленных растворах $a \approx c$ (c — концентрация) и

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (\text{VII.9.8})$$

Соответственно для разреженного газа

$$\Gamma = -\frac{p}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dp} \quad (\text{VII.9.9})$$

Уравнение (VII.9.8) показывает, что если при адсорбции поверхностное натяжение σ уменьшается с ростом концентрации c , т. е. $d\sigma/dc < 0$, то адсорбция Γ положительна. Это соответствует поверхностно-активным веществам. Наоборот, если σ растет с ростом c , то $d\sigma/dc > 0$ и Γ отрицательно. Это соответствует поверхностно-инактивным веществам. Кроме того, если известна зависимость σ от c (т. е. изотерма поверхностного натяжения $\sigma = f(c)$), то можно для каждого значения концентрации найти $\frac{d\sigma}{dc}$ и по уравнению Гиббса вычислить значение Γ , т. е. построить изотерму адсорбции $\Gamma = \xi(c)$. Схема этого расчета показана на рисунке 45.

§ 10. ОБЩИЙ ОБЗОР СОРБИЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ.

АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТВЕРДОЕ ТЕЛО — ГАЗ

В общем случае явления, связанные с перераспределением веществ между различными частями гетерогенной системы, называют сорбцией. Сорбция (от лат. sorbeo — сгущать) — это изменение (как правило, увеличение) концентрации компонента либо у поверхности раздела фаз (адсорбция), либо в объеме одной из фаз (абсорбция). Сорбция может трактоваться как образование раствора, примерами ее могут служить поглощение хлороводорода водой или водорода металлическим палладием. Поверхностная сорбция — адсорбция — одно из важнейших сорбционных явлений. Наибольшее практическое значение имеет адсорбция на поверхности твердых тел.

Адсорбция пористым телом внешне выглядит как поглощение в объеме пор, но при этом не происходит внедрения сорбируемого вещества внутрь сосед-

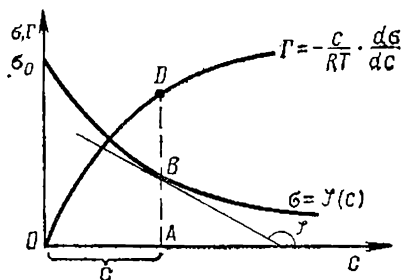


Рис. 45. Изотерма поверхностного натяжения и изотерма адсорбции.

$$\text{Отрезок } OA = c; \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{d\sigma}{dc}.$$

ней фазы, происходит лишь накопление его у поверхности. Твердое тело, у поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом, адсорбирующийся газ (или адсорбирующийся компонент жидкого раствора) называется адсорбтив, а адсорбированное вещество — адсорбат. Адсорбция паров пористыми твердыми телами в соответствии с уравнением Томсона (VII. 5.6) может сопровождаться капиллярной конденсацией — конденсацией адсорбата в тонких порах при давлениях меньших, чем давление насыщенного пара.

В строгом определении адсорбции она рассматривалась как избыток вещества вблизи поверхности по сравнению с равным объемом вдали от нее. В ряде случаев удобнее рассматривать не избыток, а все количество адсорбата вблизи поверхности. Это количество обозначают символом a и называют полным содержанием или просто адсорбцией (без прилагательного Гиббсова). Так как для пористых твердых тел бывает затруднительно знать величину поверхности, то часто адсорбцию относят не к единице поверхности, а к единице массы (моль/кг или моль/г).

Адсорбция самопроизвольна и протекает при $p = \text{const}$ со снижением энергии Гиббса, а при $v = \text{const}$ со снижением энергии Гельмгольца. При этом, однако, происходит не выравнивание концентраций по всему объему системы, а, напротив, увеличение разности концентраций между газовой фазой (раствором) и поверхностью. Одновременно при переходе вещества из газовой фазы на поверхность уменьшается подвижность сорбирующихся молекул. Оба эти фактора приводят к уменьшению энтропии ($\Delta S < 0$). По основному уравнению термодинамики (I.13.24)

$$\Delta H = T\Delta S + \Delta G, \quad (\text{VII.10.1})$$

а так как при адсорбции и ΔS , и ΔG имеют отрицательные значения, то и ΔH отрицательно, т. е. адсорбция — процесс экзотермический.

Адсорбция газов на твердых адсорбентах не только наиболее практически важный, но и наиболее сложный для теоретического описания вид сорбционных явлений. В первую очередь это связано со сложностью структуры поверхности твердых тел, с неоднородностью их геометрического строения, химического состояния, наличием примесей и т. д., а следовательно, с существенной энергетической неоднородностью поверхности. Известную сложность представляет также учет взаимодействий молекул адсорбата с совокупностью молекул адсорбента, изменение состояния адсорбата и адсорбента при адсорбции. Теплота адсорбции является важной характеристикой адсорбционного процесса. Она является мерой интенсивности адсорбционных сил — сил взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента и между собой.

Интенсивность взаимодействия адсорбент — адсорбат зави-

от состояния адсорбента, от того, какое количество адсорбции предварительно адсорбировано его поверхностью (от заполнения поверхности). Поэтому различают два основных понятия — интегральная и дифференциальная теплота адсорбции, подобно тому как эти понятия употребляются применительно к теплотам растворения.

Интегральной теплотой адсорбции Q называется полное количество теплоты, выделяющейся при адсорбции n молей адсорбата. Ее относят к единице массы адсорбента (Дж/кг). Дифференциальной теплотой адсорбции q называют отнесенное к 1 моль адсорбата дополнительное количество теплоты, выделяющейся при адсорбции бесконечно малого количества адсорбата. Таким образом, по определению

$$q = \frac{dQ}{da}, \text{ или } Q = \int_{a_1}^{a_2} q da \quad (\text{VII.10.2})$$

Типичные зависимости интегральной и дифференциальной теплоты адсорбции от количества адсорбированного вещества представлены на рисунке 46. Прямые 1 (для Q) и 2 (для q) соответствуют пропорциональности ($Q = ka$). Как правило, такая прямая зависимость не наблюдается (она означала бы, что $q = \text{const}$). Фактически вследствие неоднородности поверхности адсорбента адсорбция происходит сначала на наиболее активных участках поверхности с наибольшим значением дифференциальной теплоты; при больших заполнениях q уменьшается; это приводит к некоторому замедлению роста Q . Возможен еще и третий случай. Вследствие взаимного притяжения адсорбированных молекул уменьшаются расстояния между ними и дифференциальная теплота адсорбции повышается (кривые 3).

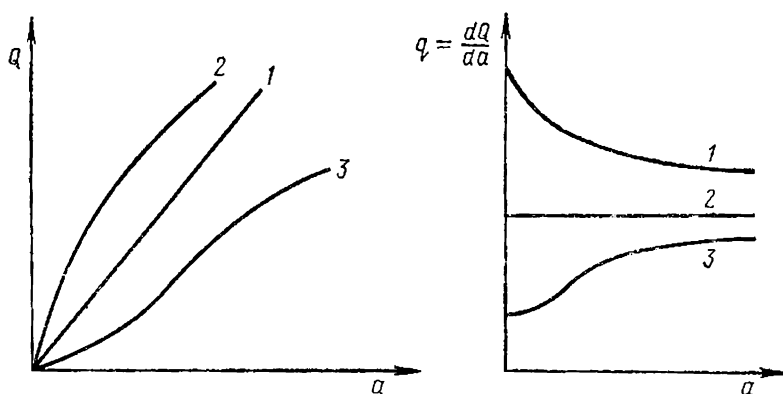


Рис. 46. Зависимость интегральной и дифференциальной теплоты адсорбции от количества адсорбированного вещества.

§ 11. ПРИРОДА АДСОРБЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Величина адсорбции — функция природы адсорбента и адсорбата — зависит от взаимодействия между ними. Взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью адсорбента имеет ту же природу, что и взаимодействие молекул внутри одной фазы (например, в газе). Некоторое усложнение состоит, однако, в том, что при адсорбции взаимодействуют молекулы, принадлежащие разным фазам, а на границе раздела фаз неизбежно существует асимметрия сил взаимодействия. Кроме того, молекулы адсорбата взаимодействуют не с единичной молекулой адсорбента, а с их совокупностью, благодаря чему силы взаимодействия в зависимости от их природы могут либо возрастать, либо ослабевать.

Адсорбцию принято делить на физическую и химическую адсорбцию (хемосорбцию). Резкой границы между ними не существует, хотя в предельных случаях они различаются легко. Физическая адсорбция обусловлена межмолекулярными (ван-дер-ваальсовыми) силами. В простейшем случае, при адсорбции неполярного адсорбата на неполярном адсорбенте, эти взаимодействия неспецифичны, т. е. это универсальные, дисперсионные силы. При физической адсорбции не происходит химического взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом, и молекулы адсорбата на поверхности не теряют своей индивидуальности.

Дисперсионное взаимодействие не зависит от температуры. Оно универсально, т. е. существует в любых системах, где есть электроны. Важным свойством дисперсионных сил является их аддитивность: сила взаимодействия между двумя молекулами не зависит от присутствия других молекул. Применительно к адсорбции аддитивность проявляется в том, что суммируются силы взаимодействия молекул адсорбата со всеми близлежащими атомами поверхности адсорбента. Поэтому при адсорбции пористыми адсорбентами вклад дисперсионных сил в общее взаимодействие оказывается существенно большим.

При адсорбции неполярных веществ на полярном адсорбенте (ионный кристалл) к дисперсионным силам притяжения добавляются индукционные силы притяжения диполя, индуцированного в молекуле адсорбата электростатическим полем адсорбента. Индукционное притяжение возникает и при адсорбции полярных молекул на неполярном адсорбенте.

Адсорбция полярных молекул на полярном адсорбенте вызывает ориентационное кулоновское взаимодействие диполя адсорбата с электростатическим полем адсорбента. Энергия индукционных и ориентационных сил, как и дисперсионных, при парном взаимодействии одинаковым образом зависит от расстояния — обратно пропорциональна шестой степени расстояния между центрами взаимодействующих атомов. И ориентационное, и индукционное взаимодействия, будучи электростатиче-

кими, не являются аддитивными. Появление третьей молекулы в поле взаимодействия двух других изменяет ориентацию молекул и ослабляет эти взаимодействия. Поэтому энергия взаимодействия молекулы адсорбата с поверхностью адсорбента может оказаться меньше, чем энергия ее взаимодействия с одним центром на поверхности. Таким образом, при адсорбции пористыми адсорбентами индукционное и ориентационное взаимодействия ослабевают. В целом энергия взаимодействия между молекулой адсорбата и поверхностью адсорбента представляет сумму описанных эффектов. Наибольшую роль чаще всего играет дисперсионное взаимодействие, причем для неполярных или слабополярных молекул его вклад может достигать 100%.

Неспецифический характер взаимодействий, вызывающих физическую адсорбцию, определяет и основные признаки этого явления. Равновесие при физической адсорбции устанавливается быстро и обратимо. Теплота физической адсорбции превышает теплоту конденсации обычно не более чем на ~ 20 кДж/моль.

Химическая адсорбция имеет место, когда молекулы адсорбата вступают в химическое взаимодействие с поверхностью адсорбента с образованием поверхностных химических соединений, но без образования новой объемной фазы. Она гораздо более избирательна и чувствительна к химической природе адсорбента и адсорбата, чем физическая адсорбция. Теплоты хемосорбции обычно высоки (100—200 кДж/моль). Хемосорбция нередко протекает довольно медленно, со скоростью, определяемой наличием некоторого активационного барьера, поэтому часто используют термин «активированная адсорбция». При низких температурах скорость хемосорбции бывает так мала, что остается практически незаметной. Хемосорбция обычно необратима.

Существует большое многообразие форм адсорбции, переходных между физической адсорбцией и хемосорбцией. Широко распространенным видом такого переходного взаимодействия является образование водородной связи при адсорбции. Водородная связь возникает на адсорбентах, содержащих на поверхности гидроксильные группы (силикагель, алюмогель, природные сорбенты) при адсорбции веществ, склонных к ее образованию (вода, аммиак, спирты, амины). Адсорбция за счет водородной связи является пограничной между физической адсорбцией и хемосорбцией, ее теплота составляет 20—40 кДж/моль.

Разнообразие адсорбционных сил затрудняет до настоящего времени построение единой теории адсорбции, позволяющей на основе предположений о механизме процесса составить общее математическое описание.

§ 12. ТЕРМИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ АДсорБЦИИ. ИЗОТЕРМА АДсорБЦИИ

Для данной пары адсорбент — адсорбат величина адсорбции a или Γ — определяется двумя основными термодинамическими параметрами состояния: температурой T и давлением p при газообразном адсорбате или температурой T и концентрацией c при адсорбции из растворов. Все три величины — адсорбция a , температура T и давление p (концентрация c) — связаны функциональной зависимостью, называемой термическим уравнением обратимой сорбции:

$$f(a, p, T) = 0, \text{ или } \varphi(\Gamma, c, T) = 0 \quad (\text{VII.12.1})$$

В конкретных случаях эти уравнения имеют различный вид. В теории адсорбции особенно часто рассматривают адсорбционное равновесие при условии, что один из параметров, входящих в термическое уравнение, поддерживается постоянным. Например, уравнение вида $a = f(p)_T$ или $\Gamma = \varphi(c)_T$, связывающее величину адсорбции с давлением или концентрацией при постоянной температуре, называют изотермой адсорбции. Адсорбция, если она выражена не как избыток, а как полное содержание, всегда возрастает с повышением равновесного давления (концентрации). Так как адсорбция — процесс экзотермический, то при повышении температуры величина адсорбции снижается (рис. 47, на котором $T_1 > T_2 > T_3$).

Уравнение, связывающее величину адсорбции с температурой при постоянном равновесном давлении $a = f(T)_p$ или постоянной равновесной концентрации $\Gamma = \varphi(T)_c$, носит название соответственно изобары или изопикны адсорбции (рис. 47); здесь $p_1 > p_2 > p_3$.

Уравнение вида $p = \xi(T)_a$ (изостера адсорбции) связывает равновесное давление с температурой при постоянном адсорбированном количестве (рис. 47).

▼ Переход вещества из газовой фазы в адсорбированное состояние в известном смысле аналогичен фазовому переходу

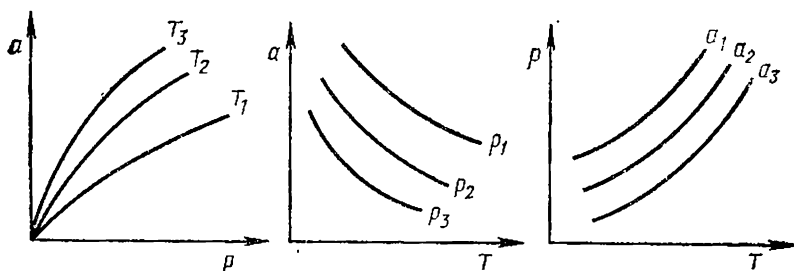


Рис. 47. Основные виды кривых адсорбционного равновесия: изотермы адсорбции $T_1 > T_2 > T_3$; изобары адсорбции $p_1 > p_2 > p_3$; изостеры адсорбции $a_1 > a_2 > a_3$.

пар — жидкость. Поэтому для такого перехода может быть выведена формула, аналогичная формуле Клаузиуса — Клапейрона, с тем существенным различием, что в случае адсорбции эту формулу должна входить частная производная давления по температуре при постоянном значении адсорбции $(\partial p / \partial T)_a$. Как и в случае обычного фазового перехода, формуле Клаузиуса — Клапейрона можно придать вид:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_a = \frac{q_{st}}{R}, \quad (\text{VII.12.2})$$

где q_{st} — так называемая изостерическая теплота адсорбции, которая очень близка к введенной ранее дифференциальной теплоте. ▲

Теория адсорбционного равновесия ставит задачей на базе определенной модели процесса адсорбции составить ее математическое описание. Уравнение в идеале должно количественно описывать зависимость равновесной величины адсорбции от концентрации адсорбата в объемной фазе при различных температурах, а также правильно предсказывать изменение теплоты адсорбции от заполнения адсорбента.

Наиболее часто при этом находят уравнение изотермы адсорбции. Форма изотермы адсорбции на твердых телах зависит от многих параметров: свойств адсорбента и адсорбата, взаимодействия адсорбент — адсорбат, взаимодействия молекул адсорбата между собой в газовой фазе и в адсорбированном состоянии. В области малых давлений (концентраций) и соответствующих им малых заполнений поверхность взаимодействия между молекулами адсорбата незначительно, и зависимость $a = f(p)_T$ сводится к простейшей форме, называемой законом Генри:

$$a = kp, \text{ или } a = kc \quad (\text{VII.12.3})$$

Величина адсорбции пропорциональна концентрации адсорбтива в окружающей среде. Коэффициент пропорциональности k — коэффициент Генри — является мерой интенсивности адсорбции. Можно показать, что любая теоретическая изотерма должна в пределе (при малых заполнениях) переходить в уравнение Генри.

При больших давлениях (концентрациях) и соответствующих им больших заполнениях адсорбцию часто выражают эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$a = \frac{x}{m} = \beta c^{1/n} \quad (\text{VII.12.4})$$

В уравнении (VII.12.4) x — количество адсорбированного вещества, m — масса адсорбента, β и n — константы, характерные

для каждой адсорбционной системы, причем $1/n$ всегда правильная дробь $(0 < \frac{1}{n} < 1)$. По Г. Фрейндлиху, n не зависит от заполнения, хотя это утверждение не вполне точно. Этим эмпирическим уравнением часто пользуются для ориентировочных расчетов адсорбции.

§ 13. МОНОМОЛЕКУЛЯРНАЯ АДсорбция И ИЗОТЕРМА ЛЕНГМЮРА

Первое теоретическое уравнение изотермы адсорбции было предложено Ир. Ленгмюром в 1914 г. Это уравнение до сих пор не потеряло своего значения.

Теория Ленгмюра основана на трех основных положениях:

1. Адсорбция происходит на дискретных адсорбционных центрах, которые могут иметь различную природу.

2. При адсорбции соблюдается строгое стехиометрическое условие—на одном центре адсорбируется одна молекула.

3. Адсорбционные центры энергетически однородны и независимы, т. е. адсорбция на одном центре не влияет на адсорбцию на других центрах.

Первое положение означает, что адсорбированные молекулы прочно связаны с адсорбционными центрами; они как бы локализованы на центрах (локализованная адсорбция). Сам Ир. Ленгмюр считал, что взаимодействие молекула — центр имеет всегда химическую природу. Однако такое ограничение природы сил не обязательно. Второе положение приводит к выводу, что, по Ир. Ленгмюру, на поверхности может образоваться только один адсорбционный слой. Поэтому адсорбцию, по Ир. Ленгмюру, называют мономолекулярной. Наконец, третье положение означает, что дифференциальная теплота адсорбции постоянна и что силами взаимодействия адсорбированных молекул между собой можно пренебречь.

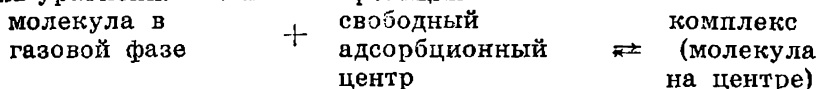
На основе этих трех положений можно различными путями получить уравнение изотермы адсорбции. Молекулы в газовой фазе находятся в состоянии теплового движения. Они могут поэтому сталкиваться с адсорбционными центрами и адсорбироваться на них. Скорость этого процесса $v_{\text{адс}}$ (т. е. число молекул, адсорбирующихся за единицу времени) пропорциональна давлению газа и числу свободных центров на поверхности. Если общее число центров a_m , то при адсорбции, равной a , число свободных центров равно $(a_m - a)$. Поэтому $v_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} p \cdot (a_m - a)$. Адсорбированные молекулы колеблются около центров. Вследствие флуктуаций энергии некоторые адсорбированные молекулы отрываются от центров и возвращаются в газовую фазу. Этот процесс называется десорбцией. Скорость десорбции пропорциональна числу адсорбированных молекул $v_{\text{дес}} = k_{\text{дес}} a$. При равновесии $v_{\text{адс}} = v_{\text{дес}}$, или $k_{\text{адс}} p (a_m - a) = k_{\text{дес}} a$. Отсюда (вводя обозначения: $k_{\text{дес}} / k_{\text{адс}} =$

— b и $a/a_m = \theta$, где θ — относительное заполнение поверхности) получим:

$$a = a_m \frac{bp}{1 + bp}, \text{ или } \theta = \frac{bp}{1 + bp} \quad (\text{VII.13.1})$$

Полученное уравнение изотермы адсорбции называется уравнением Ленгмюра. Константа b — константа адсорбционного равновесия — называется адсорбционным коэффициентом.

Этот результат можно получить и чисто термодинамическим путем. Представим адсорбцию, по Ир. Ленгмюру, уравнением типа уравнения химической реакции:



Концентрация молекул в газовой фазе пропорциональна давлению p ; концентрация свободных центров пропорциональна величине $(a_m - a)$; концентрация занятых центров (адсорбционных комплексов) пропорциональна величине a . Поэтому константа равновесия этой реакции (обозначим ее через b) равна:

$$b = \frac{a}{p(a_m - a)}, \text{ или } p = \frac{a}{b(a_m - a)} \quad (\text{VII.13.2})$$

Отсюда вновь вытекает уравнение Ленгмюра: $a = a_m \frac{bp}{1 + bp}$.

Константа равновесия связана со стандартным изменением энергии Гиббса: $RT \ln b = -\Delta G^0$ (см. III.3.4), а так как $\Delta G^0 = \Delta H^0 + T\Delta S^0$, то

$$\ln b = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{VII.13.3})$$

Следовательно,

$$b = e^{\Delta S^0/R} \cdot e^{-\Delta H^0/RT} \quad (\text{VII.13.4})$$

Таким образом, адсорбционный коэффициент b связан со стандартной энтропией ΔS^0 и со стандартной теплотой адсорбции: $q = -\Delta H^0$. Уравнение Ленгмюра содержит два параметра, характеризующие адсорбцию: a_m (этот параметр носит название «емкость монослоя»), и адсорбционный коэффициент b . На рисунке 48 представлена кривая, выражающая изотерму адсорбции по Ленгмюру. Легко видеть, что при очень малых заполнениях и, следовательно, очень малых давлениях p в знаменателе уравнения (VII.13.1)

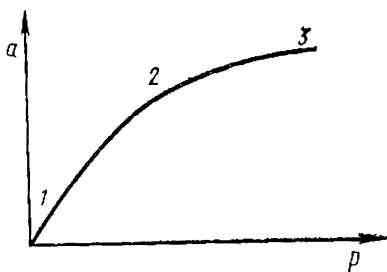


Рис. 48. Изотерма адсорбции по Ленгмюру.

в пределе $bp \ll 1$. Поэтому в этой области $a = a_m bp$. Другими словами, в области малых заполнений уравнение Ленгмюра переходит в уравнение Генри. При очень высоких давлениях $bp \gg 1$ (область 1), и из уравнения Ленгмюра следует: $a \approx a_m$, т. е. величина адсорбции перестает зависеть от давления (область 3), так как почти все адсорбционные центры уже заняты и свободных центров на поверхности практически нет. Строгое равенство $a = a_m$ может быть достигнуто только при $p = \infty$. Следовательно, практически оно никогда не достигается.

Для определения численных значений параметров a_m и b можно представить уравнение Ленгмюра в виде

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{a_m b} \cdot \frac{1}{p} \quad (\text{VII.13.5})$$

Следовательно, в координатах $\frac{1}{a}$, $\frac{1}{p}$ изотерма Ленгмюра должна выражаться прямой линией (рис. 49). Тангенс угла наклона этой линии равен $\frac{1}{a_m b}$, а отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, равен $\frac{1}{a_m}$.

Считается, что экспериментальная изотерма адсорбции подчиняется уравнению Ленгмюра, если в координатах $1/a$, $1/p$ получается прямая линия и если полученное значение a_m оказывается одинаковым для разных адсорбатов и не зависит от температуры. Получение прямой линии в этих координатах указывает на постоянство величины b в широком интервале заполнений поверхности θ , что в свою очередь указывает на независимость дифференциальной теплоты адсорбции (и дифференциальной энтропии) от заполнения.

В ряде случаев реальные изотермы адсорбции газов на твердых адсорбентах удовлетворительно подчиняются уравнению Ленгмюра. Однако это подчинение оказывается в достаточной степени формальным. Реальная поверхность твердого тела неоднородна, и зависимость энергии взаимодействия от заполнения θ обычно представляет собой убывающую функцию. Взаимодействие же адсорбированных молекул между собой существует на любой поверхности и становится более заметным с увеличением степени заполнения, и вклад его в теплоту адсорбции должен увеличиться с

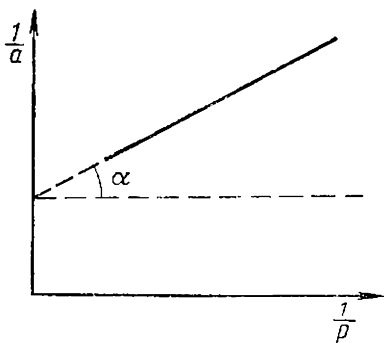


Рис. 49. Изотерма адсорбции по Ленгмюру в координатах $\frac{1}{a}$, $\frac{1}{p}$.

увеличением Θ . Эти противоположные эффекты во многих случаях компенсируют друг друга, так что наблюдаемые значения q в широком интервале Θ могут оставаться практически постоянными. Кроме того, реальное изменение q может компенсироваться изменением энтропии. Так, противоположное действие двух компенсирующих друг друга факторов делает уравнение Ленгмюра в ряде случаев формально применимым к адсорбции на реальных твердых телах.

Интересно, что уравнение Ленгмюра, полученное на основании модели локализованной адсорбции газов на поверхности твердого тела, часто хорошо описывает адсорбцию растворенных веществ на поверхности жидкости (поверхности раздела раствор — газ), при которой адсорбция не локализована, так как молекулы подвижны и образуют двумерную газо- или жидкоподобную пленку. Однако парадоксальность этого факта лишь кажущаяся. Те основные положения модели Ленгмюра, которые не являются состоятельными при адсорбции газов на твердой поверхности, соблюдаются при адсорбции из растворов: поверхность жидкости идеально однородна, и взаимодействие адсорбированных молекул в адсорбционном слое мало отличается от взаимодействия их в растворе. К тому же оно сравнительно ослаблено за счет взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами растворителя и практически не влияет на адсорбцию.

Уравнение Ленгмюра часто используют для определения важных молекулярных характеристик ПАВ — площади поперечного сечения молекулы ω и ее длины λ , которую, исходя из представлений о нормальной к поверхности ориентации в поверхностном слое, считают равной толщине мономолекулярного слоя. Определив с помощью уравнения Ленгмюра в линейной форме (VII. 13.5), из рисунка 49 величину $\Gamma = a$ (в молях на квадратный сантиметр) найдем:

$$\omega = \frac{\bar{s}}{N} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} N, \quad (\text{VII.13.6})$$

где $\bar{s} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}}$ — площадь, занимаемая 1 моль адсорбированного вещества в мономолекулярном слое. Так как M/ρ (где ρ — плотность адсорбата) есть объем такого слоя, то

$$\frac{M}{\rho} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \lambda, \text{ или } \lambda = \frac{\Gamma_{\infty} M}{\rho} \quad (\text{VII.13.7})$$

Ир. Ленгмюр показал далее, что уравнение изотермы нелокализованной адсорбции связано с уравнением состояния адсорбционной пленки при посредстве адсорбционного уравнения

Гиббса. Так как по уравнению Гиббса $\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$, а по уравнению Ленгмюра $\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bc}{1+bc}$, то

$$-\frac{d\sigma}{dc} \cdot \frac{c}{RT} = \Gamma_{\infty} \frac{bc}{1+bc}$$

Отсюда

$$-d\sigma = \Gamma_{\infty} RT \frac{b dc}{1+bc}$$

Проинтегрировав полученное выражение в пределах от σ_0 до σ и от 0 до c , получаем: $(\sigma_0 - \sigma) = \Gamma_{\infty} RT \ln(1+bc)$ и, наконец,

$$\sigma = \sigma_0 - \Gamma_{\infty} RT \ln(1+bc) \quad (\text{VII.13.8})$$

Полученное уравнение (VII.13.8) есть уравнение Шишковского (см. § 8), в котором константа $B = \Gamma_{\infty} RT$ приблизительно постоянна в гомологическом ряду, так как для членов одного и того же гомологического ряда Γ_{∞} одинаково.

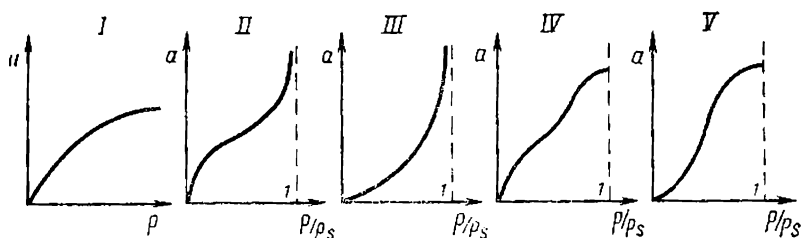
Часто, найдя из опыта параметр a_m уравнения Ленгмюра, умножают его на площадку, занимаемую одной молекулой, и называют это произведение площадью поверхности адсорбента. Это рассуждение, однако, применимо только для случая нелокализованной адсорбции.

§ 14. ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ УЧЕНИЯ ОБ ИЗОТЕРМЕ АДсорбЦИИ. ТЕОРИЯ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДсорбЦИИ

Так как в реальных случаях адсорбции допущения, на которых основана теория Ленгмюра, не выполняются вполне строго, то реальные изотермы адсорбции всегда отклоняются более или менее сильно от ленгмюровской изотермы. Действительно, поверхность твердого тела не вполне однородна энергетически, адсорбция не строго локализована, взаимодействие адсорбированных молекул всегда имеет место, наконец, стехиометрия может нарушаться, вследствие чего адсорбция не будет ограничена образованием одного слоя. Поэтому в последующие годы различные авторы развивали теорию изотермы адсорбции, ослабляя категоричность постулатов, лежащих в основе классической модели Ленгмюра.

Еще сам Ир. Ленгмюр показал, как изменится уравнение изотермы, если считать адсорбционные центры энергетически неоднородными. В этом случае для каждой группы одинаковых центров адсорбция будет подчиняться уравнению (VII.13.1), а суммарная адсорбция на всех центрах будет представлена суммой:

$$a = a_{m_1} \frac{b_1 p}{1+b_1 p} + a_{m_2} \frac{b_2 p}{1+b_2 p} + \dots + a_{m_i} \frac{b_i p}{1+b_i p} \quad (\text{VII.14.1})$$



Уис. 50. Типы изотерм адсорбции по классификации Брунауэра.

И. Б. Зельдович, идя этим путем, нашел, что если число центров длинного сорта экспоненциально зависит от энергии адсорбции на них, то эта сумма преобразуется в уравнение типа уравнения Фрейндлиха. В настоящее время учение об адсорбции на неоднородных поверхностях представляет собой большую и хорошо разработанную главу теории адсорбции.

Р. Фаулер и Э. Гугенгейм, а также Я. де-Бур и Т. Хилл получили уравнения изотермы адсорбции, в которых явно учитываются тангенциальные взаимодействия адсорбированных молекул.

Наконец, С. Брунауэр, П. Эммет и Э. Теллер отказались от второго допущения Ир. Ленгмюра, приводящего к мономолекулярной адсорбции. Для случая, когда адсорбтив находится при температуре ниже критической, т. е. в парообразном состоянии, эти авторы разработали теорию полимолекулярной адсорбции, имеющую большое практическое значение. С. Брунауэр проанализировал многочисленные реальные изотермы адсорбции и предложил их классификацию. Согласно этой классификации можно выделить пять основных типов изотерм адсорбции, изображенных на рисунке 50. Изотерма типа I отражает мономолекулярную адсорбцию (например, адсорбция, описываемая уравнением Ленгмюра). Изотермы типа II и III обычно связывают с образованием при адсорбции многих слоев, т. е. с полимолекулярной адсорбцией. Различия между этими изотермами обусловлены различным соотношением энергии взаимодействия адсорбат — адсорбент и адсорбат — адсорбат. Изотермы типа IV и V отличаются от изотерм II и III тем, что в первых случаях адсорбция возрастает бесконечно при приближении давления пара к давлению насыщения, а в других случаях имеет место конечная адсорбция при давлении насыщения. Изотермы типа II и III обычно характерны для адсорбции на непористом адсорбенте, а типа IV и V — на пористом твердом теле. Все пять типов изотерм адсорбции описываются теорией полимолекулярной адсорбции «БЭТ», названной так по начальным буквам фамилий ее авторов (Брунауэр, Эммет, Теллер).

Теория БЭТ сохраняет ленгмюровскую концепцию о динамическом характере адсорбции. Адсорбция считается полислоистой. Молекулы первого слоя адсорбируются на поверхности ад-

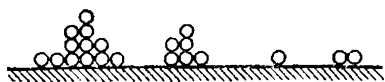


Рис. 51. Модель равновесного адсорбционного слоя по теории БЭТ.

слоя, те — молекул третьего и т. д. Так формируются второй и последующие адсорбционные слои. Теплота адсорбции в первом слое q_1 определяется взаимодействием адсорбат — адсорбент, во всех последующих слоях — взаимодействием адсорбат — адсорбат. Поэтому теплота адсорбции во всех слоях, начиная со второго, равна теплоте конденсации λ . Начало образования второго и последующих слоев возможно и при незаконченном первом. Каждый адсорбционный слой находится в динамическом равновесии с окружающей средой и соседними слоями. Модель равновесного адсорбционного слоя представлена на рисунке 51. Если обозначить через s_0, s_1, s_2 и т. д. площади поверхности адсорбента, покрытые 0, 1, 2 и т. д. слоями адсорбированных молекул, то вся площадь поверхности адсорбента будет равна сумме площадей с разным числом слоев:

$$s_{\text{общ}} = \sum s_l$$

Составив уравнение адсорбционного равновесия для каждого слоя и просуммировав их, авторы теории получили в конечном счете уравнение изотермы адсорбции:

$$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = \frac{1}{a_m c} + \frac{c-1}{a_m c} \cdot \frac{p}{p_s} \quad (\text{VII.14.2})$$

В этом уравнении a_m — величина адсорбции, соответствующая заполнению поверхности адсорбента мономолекулярным слоем адсорбата («емкость монослоя»); c — константа, равная $e^{(q_1 - \lambda)/RT}$. При малых относительных давлениях, когда $p \ll p_s$, уравнение (VII.14.2) преобразуется в уравнение Ленгмюра (VII.13.1). Таким образом, изотерма Ленгмюра (изотерма I по классификации Брунауэра) может рассматриваться как частный случай уравнения БЭТ.

В случаях, когда $q_1 > \lambda$, т. е. энергия взаимодействия адсорбент — адсорбат больше энергии взаимодействия адсорбат — адсорбат, изотерма адсорбции выпукла и относится к типу II или IV (например, адсорбция CCl_4 на силикагеле). Если же энергия взаимодействия адсорбат — адсорбат больше теплоты адсорбции ($\lambda > q_1$), например, при адсорбции воды на графите, то изотерма адсорбции вогнута и относится к типу III или V.

Уравнение изотермы адсорбции БЭТ широко используется для определения величины удельной поверхности адсорбентов.

Изотерма адсорбции в координатах $\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)}$, $\frac{p}{p_s}$ выражается прямой линией, отсекающей на оси ординат отрезок, равный $\frac{1}{a_m c}$, а тангенс угла ее наклона к оси абсцисс равен $(c-1)/a_m c$. Из этих значений можно найти величину a_m . Таким образом, удельная поверхность адсорбента равна:

$$s_{уд} = a_m N \omega_0, \quad (\text{VII.14.3})$$

где N — постоянная Авогадро, ω_0 — площадь, приходящаяся на одну молекулу адсорбата в первом адсорбционном слое. Величина ω_0 определяется независимыми способами. Стандартной методикой для определения удельной поверхности адсорбентов принято считать измерение изотермы адсорбции азота при 77 °К. В этом случае $\omega_0 = 0,162 \text{ нм}^2$.

§ 15. ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ АДСОРБЦИИ И ТЕОРИЯ ОБЪЕМНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ МИКРОПОР

В 1914 г. венгерский физико-химик М. Поляни предложил совершенно оригинальную модель адсорбции газа на твердом адсорбенте. Эта модель получила название «потенциальная теория адсорбции».

Согласно этой модели над поверхностью твердого тела существует такое потенциальное поле сил, что потенциал убывает с расстоянием от поверхности, но не так быстро, как предполагал Ир. Ленгмюр. Если над поверхностью находится газ, то его молекулы притягиваются к поверхности. Совокупное действие силового поля и теплового движения приводит к тому, что концентрация газа по мере приближения к поверхности возрастает. Если температура ниже критической температуры адсорбтива, то на каком-то расстоянии от поверхности давление газа станет равным давлению насыщенного пара p_s и газ будет конденсироваться в жидкость. Этот процесс и называется адсорбцией. Таким образом, адсорбционные силы совершают обратимое изотермическое сжатие газа от давления p (вдали от поверхности, где адсорбционными силами можно пренебречь) до p_s непосредственно над слоем сжиженного газа, т. е. адсорбционной пленки. Работа адсорбционных сил W , отнесенная к 1 моль адсорбата (адсорбционный потенциал ϵ), очевидно, равна:

$$W = \epsilon = RT \ln \frac{p}{p_s} \quad (\text{VII.15.1})$$

Этому значению адсорбционного потенциала соответствует величина адсорбции a , равная произведению объема адсорбционной пленки V , на плотность жидкости ρ :

$$a = V\rho \quad (\text{VII.15.2})$$

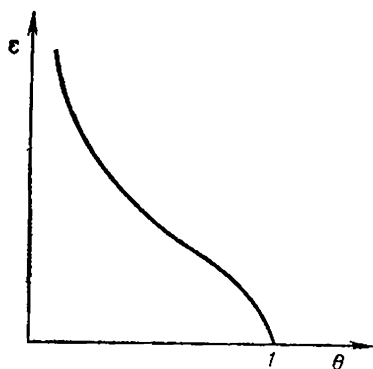


Рис. 52. Изменение адсорбционного потенциала с заполнением.

С ростом давления p адсорбция a будет расти и при $p \rightarrow p_s$ достигнет максимального значения a_0 (т. е. $\Theta = a/a_0$ достигнет единицы). Зависимость ε от Θ показана на рисунке 52. Сам М. Поляни не ставил вопроса об уравнении полученной кривой, однако он рассматривал вопрос о том, как изменится эта кривая с температурой. Так как молекулярное силовое поле не зависит от температуры, то при другой, например более высокой, температуре объем сконденсированной жидкости (объем адсорбционной пленки) будет таким же, что и при исходной температуре.

Из-за теплового расширения адсорбата масса этого объема жидкости будет меньше, но уменьшится и плотность адсорбата. Поэтому при том же значении ε степень заполнения Θ будет практически иметь прежнее значение. Другими словами, кривая $\varepsilon = f(\Theta)$ (М. Поляни назвал ее характеристической кривой) не зависит от температуры. Этот вывод М. Поляни подтвердил обширным экспериментальным материалом по адсорбции разных паров на активных углях при различных температурах. Таким образом, хотя М. Поляни и не получил изотермы адсорбции, он успешно разрешил одну из важнейших практических задач — нахождение изотермы адсорбции данного вещества на данном адсорбенте при любой температуре, если известна эта изотерма при какой-нибудь одной температуре.

Концепция М. Поляни вызывает два возражения. Во-первых, оказалось, что температурная инвариантность характеристической кривой наблюдается только для наиболее тонкопористых адсорбентов — активных углей, в то время как принятая модель адсорбции должна приводить к температурной инвариантности и на непористых адсорбентах.

Во-вторых (и это главное!), в каждой поре активного угля может находиться лишь несколько молекул адсорбата. Приписывать коллективу из трех — десяти молекул свойства (давление насыщенного пара, плотность) нормальной жидкой фазы, конечно, нет оснований.

В середине 30-х годов концепция М. Поляни была полностью переосмыслена М. М. Дубининым. На ее основе он создал современную теорию адсорбции — теорию объемного заполнения микропор. Прежде всего было постулировано, что эта теория относится только к самым тонкопористым адсорбентам, например к активным углям, в которых громадное большинство пор имеет линейные размеры, не превышающие $2 \div 3$ нм (та-

ние поры были названы микропорами). Если адсорбционные силы имеют дисперсионную природу, то весь объем таких пор заполнен адсорбционным полем. При этом поля, создаваемые противоположными стенками, перекрываются и усиливают друг друга. Поэтому при адсорбции в таких порах не образуются последовательные адсорбционные слои, а происходит заполнение всего объема микропор. Совершенно другой физический смысл приписывается величине, которую М. Поляни считал адсорбционным потенциалом. Как это принято в термодинамике, для расчета термодинамических свойств адсорбата выбирается стандартное состояние (уровень отсчета). За такое состояние принимается нормальная жидкая фаза, химический потенциал которой равен: $\mu_{ст} = \mu_0(T) + RT \ln p_s$. Адсорбат находится в равновесии с паром при давлении p ; его химический потенциал $\mu_{адс} = \mu_0(T) + RT \ln p$. Разность химических потенциалов (т. е. обратимая изотермическая работа W перехода 1 моль из стандартного состояния в данное) равна:

$$W = \mu_{ст} - \mu_{адс} = RT \ln \frac{p_s}{p} \quad (\text{VII.15.3})$$

Как и раньше, адсорбция при $p = p_s$ обозначается символом a_0 . Характеристическая кривая Поляни есть зависимость $-\Delta\mu$ (а не ϵ) от Θ . Эта кривая позволяет делать пересчет изотерм адсорбции с одной температуры на другую.

Однако этим дело не ограничивается. Так как дисперсионные силы пропорциональны поляризуемости молекул, то ординаты любой точки характеристической кривой для одного адсорбата будут во столько же раз больше ординат для другого адсорбата на том же адсорбенте (при том же Θ), во сколько раз поляризуемость молекул одного адсорбата больше поляризуемости молекул другого адсорбата. Обозначим это отношение поляризуемостей через β . Таким образом, если у нас имеется одна изотерма адсорбции одного вещества при одной температуре, то умножением характеристической кривой на β можно построить характеристическую кривую для второго адсорбата на том же адсорбенте. А вследствие температурной инвариантности характеристических кривых возможен пересчет на любую другую температуру.

Остается только найти уравнение исходной изотермы адсорбции. И эта задача была решена Дубининым. Считая адсорбционное поле внутри пор неоднородным и вводя функцию распределения адсорбционного объема по значениям A , Дубинин получил уравнение изотермы адсорбции:

$$\ln \frac{a}{a_0} = \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E} \right)^n \right] = \exp \left[- \left(\frac{RT \ln \frac{p_s}{p}}{\beta E} \right)^n \right] \quad (\text{VII.15.4})$$

здесь n и E — константы. Для активных углей $n = 2$, для цеолитов обычно $n = 3$. Константа E получила название характе-

ристической энергии. Величина a_0 равна $a_0 = W_0 \cdot \rho$, где W_0 — объем микропор, а ρ — плотность жидкости. Таким образом, определив из одной изотермы одного адсорбата на данном адсорбенте константы W_0 и E , можно по этому уравнению вычислить адсорбцию a для любого другого адсорбата при любом давлении и температуре.

Теория объемного заполнения микропор получила колоссальное распространение в промышленной адсорбционной технике.

§ 16. КАПИЛЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

Наряду с адсорбцией в пористых телах наблюдается явление капиллярной конденсации — конденсации пара адсорбата при давлениях, меньших давления насыщенного пара. При адсорбции стенки пор оказываются покрытыми тонкой пленкой адсорбированного вещества. Они хорошо смачиваются жидким сорбатом, и поэтому в порах легко образуется вогнутый мениск жидкости. Согласно уравнению Томсона (VII.5.3), давление пара, равновесное вогнутой поверхности, меньше упругости насыщенного пара. Поэтому конденсация пара в порах над вогнутым мениском начинается при давлениях, меньших давления насыщенного пара ($p < p_s$), т. е. при относительном давлении, меньшем единицы ($p/p_s < 1$). Капиллярная конденсация, как и полислоенная адсорбция, проявляется в том, что изотерма адсорбции в этих случаях принадлежит к одному из типов II — V по классификации Брунауэра.

С капиллярной конденсацией связано часто наблюдаемое явление сорбционного гистерезиса — несовпадения изотерм адсорбции и десорбции: десорбция «запаздывает», происходит при меньших по сравнению с адсорбцией давлениях. Напомним, что физическая адсорбция всегда обратима. Одной из причин гистерезиса при капиллярной конденсации может оказаться несовпадение формы и кривизны мениска адсорбата в порах при адсорбции и при десорбции.

Уравнение Томсона широко применяется для исследования пористой структуры сорбентов. Согласно используемой модели, объем адсорбата, заполнившего пространство пор адсорбента при капиллярной конденсации при определенном давлении, считается равным объему пор, имеющих соответствующий радиус. По экспериментально определяемой десорбционной ветви изотермы адсорбции $a = f\left(\frac{p}{p_s}\right)$ строится соответствующая ей функция $v = f(r)$, где $v = \frac{a}{\rho}$, а $r = \frac{2\sigma v}{RT \ln p_s/p}$, представляющая кривую распределения объемов пор по радиусам.

§ 17. АДсорбция газОвых смесей и жидких растворов

В громадном большинстве практических применений адсорбционных процессов имеют дело с адсорбцией газовых смесей, а не индивидуальных адсорбатов.

Ленгмюровская модель адсорбции позволяет легко получить уравнение изотермы смесей. Если газовая смесь состоит, например, из двух компонентов, то на части адсорбционных центров адсорбированы молекулы первого компонента, а на части — второго компонента. Поэтому число свободных центров равно $(a_m - a_1 - a_2)$. В остальном вывод уравнения для смеси не отличается от приведенного выше. В результате получаем:

$$a_1 = a_m \frac{b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2}; \quad a_2 = a_m \frac{b_2 p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} \quad (\text{VII.17.1})$$

Большинство других моделей адсорбции также удается обобщить на случай смеси. При этом всегда полученные уравнения содержат лишние параметры.

Адсорбция растворов — это тоже адсорбция смесей, только жидких. Принципиальное отличие этого случая от адсорбции газовых смесей в том, что вследствие очень высокой концентрации вещества в объемной фазе на поверхности раздела нет свободного места — вся поверхность заполнена молекулами компонентов раствора, и поэтому адсорбция одного из компонентов неизбежно вызывает вытеснение из адсорбционного слоя молекул другого компонента.

Рассматривая адсорбцию из растворов, различают молекулярную адсорбцию (адсорбцию неэлектролитов) и адсорбцию ионов (адсорбцию электролитов).

При молекулярной адсорбции система содержит, по меньшей мере, три компонента: адсорбент и два вещества, образующие раствор. Преимущественная адсорбируемость того или иного компонента раствора определяется интенсивностями всех трех видов взаимодействий (адсорбент — каждый из компонентов, взаимодействие компонентов раствора между собой). При адсорбции из растворов выполняется так называемое правило выравнивания полярностей Ребиндера: преимущественно адсорбируется тот компонент раствора, полярность которого промежуточна между полярностями адсорбента и другого компонента раствора. Действительно, полярный адсорбент (силикагель) хорошо адсорбирует менее полярные вещества (например, дифильные низкомолекулярные жирные кислоты) из неполярного растворителя (толуол, гептан), а неполярный адсорбент (уголь) хорошо сорбирует более полярные по сравнению с ним вещества (те же дифильные компоненты) из полярного растворителя (воды). Чем больше разница полярностей адсорбента и растворителя, тем меньше роль растворителя в конкуренции за адсорбционные места. Увеличение разности полярности (уменьшение взаимной растворимости) растворителя и растворенного вещества

способствует адсорбции. Следует отметить, что при адсорбции из концентрированных растворов в широком интервале изменения концентрации понятия «растворитель» и «растворенное вещество» теряют смысл. В этом случае говорят об адсорбции из смеси веществ А и В.

Вследствие явления вытеснения адсорбция (понимаемая, по Гиббсу, как избыток вещества в поверхностном слое по сравнению с объемом раствора) для разных компонентов имеет разные знаки ($\Gamma_A < 0$, если $\Gamma_B > 0$). Поэтому величины адсорбции в этом случае могут не только возрастать с ростом концентрации, но и падать и даже становиться отрицательными.

Из растворов электролитов происходит адсорбция ионов, вызываемая не только неспецифическими (адсорбционными) взаимодействиями, но и электростатическими (кулоновскими) силами. Электролиты адсорбируются только на таких поверхностях, которые содержат или ионы (гетерополярные поверхности), или функциональные группы, способные к ионизации. Примером такого типа адсорбентов служит окисленный активный уголь, на поверхности которого имеются карбоксильные группы. Восстановленный уголь не адсорбирует электролиты, которые ведут себя в этом случае как поверхностно-инактивные вещества.

Адсорбция электролитов редко имеет молекулярный характер (эквивалентная сорбция катионов и анионов); она, как правило, избирательна. Образующийся при такой адсорбции адсорбционный слой называют двойным электрическим слоем. Избирательно адсорбированные ионы (катионы или анионы) электрически заряжают поверхность; вследствие электростатического притяжения к этому слою ионов притягиваются ионы противоположного знака, образуя как бы второй электрический слой. В результате адсорбционный слой становится похожим на заряженный конденсатор с двумя обкладками.

Формирование первичной обкладки — это как бы «достройка» кристаллической решетки твердого адсорбента. Она химически специфична. Ионы первичной обкладки обычно те же ионы, которые входят в состав твердой фазы или изоморфные с ними. Адсорбция ионов вторичной обкладки (т. е. ионов противоположного знака) не избирательна. Строение двойного электрического слоя будет подробнее рассмотрено в разделе «Коллоидная химия».

Основные закономерности адсорбции ионов определяются их физическими свойствами: зарядом, размерами, сольватируемостью. Ионы большей валентности адсорбируются преимущественно. Адсорбция ионов одинаковой валентности существенно зависит от их размеров. С увеличением радиуса иона увеличивается его поляризуемость и уменьшается гидратируемость. Оба эти фактора способствуют увеличению адсорбции ионов. Среди ионов, образуемых элементами I группы периодической системы, адсорбционная способность возрастает в следующем ряду: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$. Для двухвалентных катионов имеет место аналогичный ряд: $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} <$

Вл^н. Одновалентные анионы по адсорбционной способности также располагаются в ряд: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{NCS}^-$. Такие ряды называют лиотропными рядами или рядами Гофмейстера.

Если в контакт с адсорбентом, на поверхности которого уже адсорбированы какие-то ионы, ввести другой электролит, то, как правило, наблюдается обмен ионами между поверхностью адсорбента и окружающим раствором. Адсорбент поглощает ионы из раствора, выделяя в раствор эквивалентное количество ионов того же знака. Возможен также обмен ионов, выделяющихся в раствор в результате диссоциации поверхности адсорбента.

Адсорбенты, для которых свойствен процесс эквивалентного обмена ионов, называют ионообменниками или ионитами. Иониты, обменивающие катионы, называют катионитами, обменивающие анионы — анионитами. Иониты представляют собой твердые адсорбенты различного происхождения — природные и синтетические. Катиониты, обменивающие свой катион на ион водорода, являются нерастворимыми твердыми кислотами, содержат фиксированные на поверхности ионогенные группы типа кислотных остатков (сульфогруппы — SO_3H , карбоксильные — COOH , оксифенильные и др.), способные к диссоциации с образованием водородного иона. Аниониты — нерастворимые основания — содержат фиксированные группы основного характера (например, аминогруппы), способные к диссоциации с образованием аниона в растворе. Строение ионитов и электростатический характер взаимодействия ионов с поверхностью обуславливают важнейшую особенность ионного обмена — количества обмениваемых ионов строго эквивалентны.

Ионообменная адсорбция избирательна, ионы одного знака могут быть (как и в случае образования двойного электрического слоя) расположены в ряд по преимущественной способности к адсорбции. Эти ряды совпадают в основном с лиотропными рядами Гофмейстера.

Важнейшая характеристика ионита — это полная обменная емкость, т. е. количество обмениваемых им ионов (мг-экв/г). Это свойство зависит от природы, структуры ионита, а также в значительной степени от концентрации и pH раствора. Наиболее высокоемкие иониты могут поглощать до $6 \div 10$ мг-экв/г.

К минеральным природным катионитам относятся глины, некоторые цеолиты, к минеральным анионитам — апатиты или гидроксипатиты. Обменная емкость таких ионитов сравнительно невелика, так как на их поверхности имеется мало ионогенных групп. Важным типом ионитов являются синтетические цеолиты, обладающие большей обменной емкостью (до $2 \div 4$ мг-экв/г).

Природными ионитами органического происхождения являются гуминовые кислоты, содержащиеся в почвах и определяющие почвенные ионообменные процессы. Ионообменная емкость почв и качественный состав содержащихся в почве ка-

тионов в значительной степени определяют их агрохимическую ценность.

В технике наиболее часто применяются органические синтетические иониты — ионообменные смолы, представляющие собой аморфные полимеры с сетчатой структурой. Ионообменные смолы могут быть катионитами (фенолформальдегидные, полистирольные смолы) и анионитами (полиаминовые, аминоформальдегидные смолы и др.).

Иониты используются для умягчения и обессоливания воды — получения воды, пригодной для использования в теплотехнических устройствах, паровых котлах, в пищевых и фармацевтических производствах, для концентрирования, улавливания ценных ионов из сливных вод различных производств (например, улавливание меди из сточных вод медноаммиачного производства искусственного шелка, улавливание радиоактивных ионов, улавливание ионов серебра, ванадия и пр. в сточных водах гальванических производств или производства катализаторов). В последние годы широко используются иониты целевого назначения, обладающие преимущественной поглощательной способностью по отношению к ионам определенного вида.

§ 18. АДСОРБЕНТЫ

В промышленности, в лабораторной, препаративной и аналитической практике используются многочисленные адсорбенты, различающиеся по химической природе и по пористой структуре. Назовем прежде всего минеральные, углеродные и полимерные адсорбенты.

Среди минеральных адсорбентов наиболее распространены силикагели, получаемые осаждением поликремниевой кислоты из растворов растворимых силикатов растворимыми кислотами. Изменяя условия осаждения, созревания и высушивания геля, можно получать силикагели различной пористой структуры. По химическому составу силикагели представляют практически чистый кремнезем. Поверхность силикагелей обычно покрыта группами $\equiv \text{Si} - \text{OH}$, и в этом состоянии они хорошо адсорбируют воду, спирты, т. е. полярные вещества, склонные к образованию водородной связи, а также непредельные и ароматические углеводороды.

К минеральным адсорбентам относятся синтетические и природные цеолиты — пористые кристаллические алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов. В основе кристаллической структуры цеолитов лежат тетраэдры, в центре которых находятся атомы кремния или алюминия, а в вершинах — атомы кислорода. Из 24 таких тетраэдров образуется так называемая кубооктаэдрическая единица. Эти кубооктаэдры располагаются в пространстве упорядоченно в узлах различных кристаллических решеток. В случае, если кубооктаэдры

принимают узлы простой кубической решетки, цеолит называется цеолитом типа А; в случае гранцентрированной решетки — цеолитом типа X. Между кубооктаэдрами образуются свободные объемы — полости, соединяющиеся друг с другом входами строго определенных размеров. Внутри полостей находятся катионы, компенсирующие отрицательный заряд, «размазанный» по атомам кислорода. В полости цеолита могут проникать, а следовательно, адсорбироваться в них только такие молекулы, размер которых позволяет им пройти через входы. Более крупные молекулы не адсорбируются. Например, цеолиты NaA сорбируют воду, метиловый спирт, этан, но не сорбируют бензол (диаметр входа в полость около 4Å), а цеолит KA — только воду (диаметр входа около 3Å). Поэтому цеолиты часто называют молекулярными ситами. Они как бы рассеивают молекулы по размерам. Молекулярные сита используются как высокоселективные избирательные адсорбенты в процессах осушки, очистки, разделения газов и жидкостей.

Широко распространены в адсорбционной технике углеродные адсорбенты — активированные угли. Их получают из любого карбонизованного сырья, например из ископаемого угля или древесного угля-сырца, при высокой температуре, часто в присутствии так называемых активирующих агентов (воды, двуокиси углерода). При этом выгорают смолистые вещества и часть углеродного материала, развивается пористость, увеличивается удельная поверхность. Активированные угли хорошо адсорбируют неполярные органические вещества; они применяются для рекуперации летучих растворителей, осветления растворов, очистки воздуха от вредных газов и т. д. и т. п.

Основными параметрами пористой структуры адсорбентов являются пористость (объем пор), размер пор, удельная поверхность, размеры зерен. По пористой структуре их можно разделить на микропористые (активные угли, цеолиты — размеры пор менее $0,15\text{ нм}$), мезопористые (размеры пор от $0,15$ до 15 нм), макропористые (размеры пор более 15 нм), а также непористые адсорбенты. Для микропористых адсорбентов характерна повышенная сорбционная активность, особенно при малых давлениях адсорбтива.

Мезопористые адсорбенты являются наиболее эффективными в области средних давлений (концентраций) адсорбтива. Они нашли широкое применение в промышленности.

Часто используются также непористые адсорбенты. К ним относятся технический углерод (сажи) — продукт неполного сгорания летучих органических соединений, а также «белые сажи», т. е. высокодисперсный кремнезем, получаемый из кремнийорганических соединений при высоких температурах. Эти сорбенты, как правило, высокодисперсны (размер зерна менее

чем 1 мкм). Их применяют как наполнители при получении пластмасс, как загустители смазок и т. д.

§ 19. ХРОМАТОГРАФИЯ

Особую, чрезвычайно важную для современной науки и техники роль играет использование сорбционных процессов для разделения сложных смесей как в препаративных, так и в аналитических целях.

Различие сорбируемости компонентов смеси особенно ярко проявляется при медленном движении смеси через слой зерен сорбента. Лучше адсорбируемое вещество сильнее и поэтому дольше удерживается поверхностью и, следовательно, движется через слой медленнее. Это явление было открыто в 1903 г. русским ботаником М. С. Цветом при разделении экстракта пигментов, выделенных из листьев растений. Введя окрашенный раствор в колонку с адсорбентом (Al_2O_3), при промывании колонки растворителем Цвет наблюдал, как окрашенная полоса разделяется на ряд полос разного цвета, движущихся с разными скоростями. Каждый компонент смеси был представлен отдельной полосой и мог быть выделен в чистом виде. Поскольку в этих опытах о разделении смеси свидетельствовала различная окраска полос, Цвет назвал разделение хроматографическим. Это название сохранилось и поныне, хотя современные методы обнаружения, идентификации и количественного определения компонентов смеси не связаны с окраской веществ, очень многообразны и часто сложны.

Современная хроматография представляет собой физико-химическое разделение компонентов подвижной фазы при ее движении вдоль другой, неподвижной фазы (жидкость, твердое тело) за счет их различного распределения между фазами.

Механизм распределения компонентов смеси между фазами может быть различным; по этому признаку различают адсорбционную и распределительную (различная растворимость в неподвижной жидкой фазе) хроматографию. Механизм распределения непосредственно связан с агрегатным состоянием подвижной и неподвижной фаз; различают газовую или газоадсорбционную хроматографию (подвижная фаза — газ, неподвижная — твердое тело, механизм — адсорбционный), газо-жидкостную (подвижная фаза — газ, неподвижная — высококипящая жидкость, механизм распределительный), жидкостную (подвижная и неподвижная фазы — жидкости, механизм распределительный). Два первых типа хроматографии наиболее широко применяются в современной аналитической практике, особенно для анализа сложных органических смесей. Способы размещения неподвижной жидкой фазы также разнообразны. Наиболее широко распространенный, классический способ — колоночная хроматография. Стеклоянная или металлическая колонка наполняется слоем однородных по раз-

меру зерен сорбата. В жидкостной хроматографии неподвижную фазу наносят тонким (близким к мономолекулярному) слоем на поверхность твердого сорбента-носителя. В последние годы широкое распространение получил метод капиллярной жидкостной хроматографии: неподвижная жидкая фаза наносится на внутреннюю поверхность длинного тонкого капилляра. При проведении хроматографии на бумаге («бумажная хроматография») используют специальную гидрофильную или гидрофобную бумагу, в ряде случаев на нее наносят неподвижную жидкую фазу. Метод тонкослойной хроматографии, при которой тонкий слой высокодисперсного порошка закрепляется на непористой пластине, подобен бумажной хроматографии.

Помимо широкого использования для аналитических и препаративных целей, газовая хроматография находит важное применение как метод быстрого и удобного исследования физико-химических свойств различных веществ и взаимодействия их между собой (определение коэффициентов активности, теплот адсорбции, теплот комплексообразования и др.).

Глава VIII. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

§ 1. ПРЕДМЕТ И МЕТОД ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Учение о химических процессах состоит из двух частей: учения о состояниях — химическая термодинамика и учения о переходах из одного состояния в другое — химическая кинетика. Первая отвечает на вопросы о принципиальной возможности протекания данной химической реакции в данных условиях и о конечном равновесном состоянии системы. Вторая — химическая кинетика — посвящена реализации этой принципиальной возможности, т. е. собственно протеканию процесса, его скорости и механизму. Уравнения химической кинетики служат основой для расчетов технологических процессов и аппаратуры в химической промышленности. Значение кинетики можно проиллюстрировать следующим примером. Равновесным состоянием для системы из углеводов и кислорода при обычных температурах является оксид углерода (IV) и вода. Если бы кинетические ограничения не препятствовали свободному окислению органических веществ до состояния термодинамического равновесия, жизнь на Земле была бы невозможной, так как все живое окислилось бы до воды и оксида углерода (IV).

На скорость химической реакции могут влиять все условия ее протекания (природа реагирующих веществ, их фазовое состояние, текущие концентрации исходных и конечных продуктов, присутствие и концентрации посторонних веществ,

температура, давление, радиация, длительность предшествующего протекания процесса и т. д.). Кинетические исследования требуют полноты учета всех условий процесса и рассмотрения его развития во времени. Поэтому химическая кинетика рассматривает предмет своего исследования в диалектическом развитии процесса во времени и в пространстве.

Развитие кинетического подхода к химическим явлениям — характерная особенность химии XX в. Прогресс химической технологии во второй половине XIX — начале XX в. в значительной степени был обязан успехам химической термодинамики. Развитие современной химической промышленности, особенно процессов гетерогенного катализа, горения, взрыва и т. д., базируется в первую очередь на достижениях химической кинетики. Поэтому кинетический подход является неотъемлемой методологической основой современной химии.

Предметом химической кинетики является:

1) описание скоростных закономерностей химических процессов;

2) расшифровка их механизма, включающего в себя как элементарные стадии, так и макроскопические факторы, связанные с явлениями переноса вещества;

3) вычисление скорости протекания химических процессов, расчет реакторов и обеспечение исходными данными промышленного проектирования технологических процессов и аппаратов для них.

Методом химической кинетики является изучение скоростных закономерностей протекания химических процессов. Совокупность элементарных стадий, из которых складывается химическая реакция, называется ее механизмом. Различают детальный механизм химического процесса, т. е. последовательность элементарных актов (одностадийных реакций), и стадийный механизм, как совокупность химических и макроскопических стадий (подвод реагирующих веществ, т. е. диффузия к зоне реакции, адсорбция или растворение, собственно реакция, отвод продуктов и т. д.). Протекание всей совокупности стадий представляет собой химический процесс.

Закономерности кинетики химических процессов существенно зависят от фазового состава системы. Поэтому различают: а) химические процессы, протекающие в однородной среде, т. е. в пределах одной (жидкой, газообразной) фазы. Они называются гомогенными. Здесь сферой реакции является весь объем системы; б) химические процессы, протекающие в многофазных (не менее двух) системах. Они называются гетерогенными (реже применяется термин «гетерофазными»). В этих случаях сферой реакции обычно является поверхность (граница) раздела фаз.

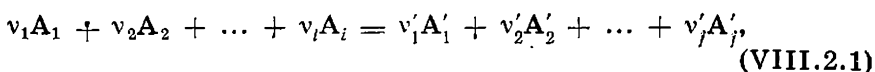
В соответствии с этим химическую кинетику можно разделить на три части: 1) кинетика гомогенных реакций; 2) кинетика гетерогенных реакций, протекающих обычно на повер-

ности раздела фаз, и 3) кинетика твердофазных (топохимических) реакций.

§ 2. МЕРА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ. ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС. МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ И ПОРЯДОК РЕАКЦИЙ

Основными параметрами химического процесса, влияющими на его скорость, являются концентрации реагирующих веществ и температура. Скорость реакции w определяется как количество вещества, реагирующего в единицу времени, в единице объема. В связи с этим скорость реакции обычно выражается числом молей n данного вещества, расходующегося (или образующегося) в единицу времени t в единице объема V .

Уравнение химической реакции в общем виде может быть записано в форме:



где v и v' — стехиометрические коэффициенты исходных (A_1, A_2, \dots, A_i) и конечных (A'_1, A'_2, \dots, A'_j) веществ. Поскольку уравнение (VIII.2.1) с помощью стехиометрических коэффициентов связывает между собой превращаемые количества участников реакции (исходных и конечных), скорость реакции может быть однозначно определена по скорости превращения (расходования или образования) любого из участвующих в ней веществ. Такое вещество называется стехиометрическим компонентом реакции.

В соответствии с этим, избрав в качестве стехиометрического компонента, например, A_1 , скорость реакции можно выразить как скоростью убыли одного из исходных веществ:

$$w = -\frac{1}{V} \frac{dn_{A_1}}{dt} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{v_1}{v'_2} \frac{dn_{A_2}}{dt} = \dots = -\frac{1}{V} \cdot \frac{v_1}{v'_i} \frac{dn_{A_i}}{dt}, \quad (\text{VIII.2.2a})$$

так и скоростью образования одного из продуктов:

$$w = \frac{1}{V} \cdot \frac{v_1}{v'_1} \frac{dn_{A'_1}}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{v_1}{v'_2} \frac{dn_{A'_2}}{dt} = \dots = \frac{1}{V} \cdot \frac{v_1}{v'_j} \frac{dn_{A'_j}}{dt} \quad (\text{VIII.2.2b})$$

Знак «минус» в уравнении (VIII.2.2a) означает, что, поскольку мерой скорости реакции (величина существенно положительная) избрана скорость убыли исходного вещества, величина dn_{A_1} отрицательна. Так, например, для реакции $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$

$$w = -\frac{1}{V} \frac{dn_{N_2}}{dt} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{dn_{H_2}}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{2} \frac{dn_{NH_3}}{dt}$$

В случае простейшей реакции $A \rightarrow X$ обозначим текущие

количества исходного компонента через a и продукта через x , получим:

$$w = - \frac{1}{V} \frac{da}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \quad (\text{VIII.2.2в})$$

При изменении скорости реакции за промежуток времени Δt нередко в практических целях используют понятия средней скорости реакции $\bar{w} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$, где Δc — изменение концентрации за промежуток времени Δt , и относят ее к середине этого промежутка.

Химические процессы осуществляются, как правило, одним из двух способов:

а) статическим — в замкнутых, «закрытых» системах при постоянном объеме, например: газ в закрытом сосуде, объем жидкости при реакции в растворах;

б) динамическим — в проточных, так называемых «открытых» системах, когда поток реагирующих веществ протекает при постоянном давлении через реакционное пространство (например, нагретый реактор).

Поскольку изменение количества вещества в единице постоянного объема V равно изменению его концентрации, то в случае систем с постоянным объемом скорость реакции равна изменению концентрации (c) в единице времени:

$$w = - \frac{dc_a}{dt} = \frac{dc_x}{dt} \quad (\text{VIII.2.3})$$

Например, для реакции синтеза аммиака, приняв азот за стехиометрический компонент, можно написать:

$$w = - \frac{dc_{N_2}}{dt} = - \frac{1}{3} \frac{dc_{H_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_{NH_3}}{dt}$$

В случае же, когда объем системы является переменным, скорость реакции не равна изменению концентрации и для ее определения необходим учет изменения концентрации из-за изменения объема.

Скорость химической реакции при данных условиях (температура и др.) определяется природой реагирующих веществ и зависит от их концентраций. Общий вид кинетического уравнения

$$w = kf(c), \quad (\text{VIII.2.4})$$

где $f(c)$ — функция концентраций, называемая кинетической функцией, выражает влияние концентраций на скорость реакции, k — константа скорости реакции определяется химической природой реагирующих веществ и температурой; она численно равна скорости реакции, когда кинетическая функция равна единице, т. е. $k = w$, при $f(c) = 1$. В случае простых (одностадийных) реакций это имеет место при $c = 1$.

Еще М. В. Ломоносов указывал, что реагируют только сталкивающиеся молекулы. Число столкновений молекул данного вещества А с молекулами других реагирующих веществ пропорционально концентрации молекул А, число тройных столкновений двух молекул вещества А с молекулой другого компонента пропорционально квадрату концентрации и т. д. Поэтому, если бы реакция протекала в одну элементарную стадию, в едином соударении всех реагирующих молекул, ее скорость должна была бы быть пропорциональной концентрации реагирующих веществ в степени их стехиометрических коэффициентов.

В действительности вследствие стадийности химических реакций, а также ничтожно малой вероятности одновременного столкновения более чем трех молекул реакции протекают путем последовательных (бинарных редко тройных) соударений, и концентрации реагирующих веществ входят в основное уравнение химической кинетики в некоторых степенях, называемых порядками реакции, не равных стехиометрическим коэффициентам:

$$w = kc_{A_1}^{n_1} c_{A_2}^{n_2} \dots c_{A_i}^{n_i} \quad (\text{VIII.2.5})$$

Это уравнение выражает сущность основного постулата химической кинетики — закона действия масс.

Величины n_1, n_2, \dots, n_i называются частными порядками реакций по соответственным компонентам. Их сумма называется порядком реакции или суммарным порядком. В соответствии с этим различают реакции первого, второго, третьего и иных порядков, в том числе нецелочисленных, что связано со сложностью стадийных схем реакций.

Число молекул, вступающих в элементарный акт (отдельная ступень) химической реакции, происходящей за одно столкновение реагирующих молекул, называется молекулярностью реакции. Поэтому молекулярность реакции не может быть нецелочисленной. Известны мономолекулярные, бимолекулярные и, как редкое исключение, тримолекулярные реакции. Порядок же реакции, будучи результатом взаимоналожения кинетических закономерностей (и молекулярностей) отдельных ее стадий, может быть и нецелочисленным и не совпадать ни с суммой стехиометрических коэффициентов химического уравнения реакций, ни с молекулярностью отдельных ее элементарных стадий. Порядок реакции отражает суммарную кинетическую зависимость скорости всей многостадийной реакции от концентрации реагирующих веществ, а молекулярность — механизм элементарных стадий сложного процесса. Поэтому порядок и молекулярность совпадают лишь для простых по механизму реакций.

§ 3. ПРОСТЫЕ РЕАКЦИИ

Основное уравнение химической кинетики (уравнение VIII.2.5) дает возможность математического описания кинетики различных процессов без непосредственного рассмотрения их химической природы и механизма. Раздел химической кинетики, посвященный этой задаче, называется формальной кинетикой.

В зависимости от сложности механизма различают простые и сложные реакции. Простыми называются одностадийные реакции, которые могут быть выражены одним стехиометрическим уравнением. Рассмотрим течение простых реакций различных порядков в статических условиях. Общий вид кинетического уравнения для случая одного исходного вещества $A \rightarrow B + \dots$ или нескольких $A_1 + A_2 + \dots = \dots = A_i = B, \dots$, взятых в равных концентрациях ($c_1 = c_2 = c_i$), таков:

$$w = -\frac{1}{V} \frac{da}{dt} = -\frac{dc}{dt} = kc^n \quad (\text{VIII.3.1})$$

Важнейшим случаем является реакция первого порядка: $n = 1$. Примерами реакции первого порядка являются реакции изомеризации (например, превращение ацетохлоранилина $C_6H_5NClCOCH_3$ в парахлорацетоанилид $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$, а также реакции термического распада многих сложных молекул, например: азотетана, оксида азота (V), разложения диметилового эфира и др.). Подставляя $n = 1$ в уравнение (VIII.3.1), получим:

$$w = -\frac{dc}{dt} = kc = k(a - x), \quad (\text{VIII.3.2})$$

где a — начальная концентрация, x — прореагировавшее количество вещества в единице объема.

Отсюда

$$-\frac{dc}{c} = -d \ln c = kdt; \quad kt = -\ln c + \text{const}$$

В начальный момент времени ($t = 0$) концентрация (c) равна начальной (a) и постоянная интегрирования находится подстановкой начальных условий: $t = 0, c = a$. Отсюда $\text{const} = \ln a$.

Таким образом, для реакции первого порядка ($n = 1$) справедливы следующие уравнения:

$$\left. \begin{aligned} kt &= \ln a - \ln c = \ln a - \ln(a - x) = \ln \frac{a}{a - x} \\ k &= \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \\ c &= a - x = ae^{-kt}, \text{ или } x = a(1 - e^{-kt}) \\ \ln(a - x) &= \ln a - kt \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII.3.3})$$

Текущая концентрация исходного вещества в реакции первого порядка экспоненциально зависит от времени. На рисунке 53 изображена кинетическая кривая¹ расхождения исходного вещества a в реакции первого порядка. Константа скорости реакции первого порядка имеет размерность $[k] = [T^{-1}]$, и, следовательно, величина ее не зависит от единиц, в которых выражена концентрация.

В случае, если в течение реакции второго порядка $A + B \rightarrow \dots$ или более высокого порядка

$A + B + C + \dots \rightarrow \dots$ концентрации всех компонентов, кроме одного, поддерживаются постоянными, то такая реакция описывается уравнением первого порядка по расходуемому компоненту и называется псевдомономолекулярной. Так, инверсия тростникового сахара в водных растворах



происходит в условиях значительного избытка воды (поэтому при постоянной ее концентрации) и оказывается псевдомономолекулярной по сахару:

$$\frac{-dc_{\text{сах}}}{dt} = kc_{H_2O}c_{\text{сах}} = k'c_{\text{сах}}$$

Назовем временем полупревращения ($\tau_{0,5}$) время, в течение которого превращается половина исходного вещества, и, следовательно, c и x становятся равными $\frac{a}{2}$. В этот момент

$$k\tau_{0,5} = \ln \frac{a}{a - \frac{a}{2}} = \ln 2; \quad \tau_{0,5} = \frac{\ln 2}{k} \quad (\text{VIII.3.4})$$

Отсюда видно, что время полупревращения в реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации. Следовательно, за время $\tau_{0,5}$ любая текущая концентрация уменьшается вдвое (рис. 53). Поэтому время превращения на 75% $\tau_{0,75} = 2\tau_{0,5}$ и т. д. В общем случае в реакции первого порядка уменьшения концентрации в α раз происходит за одно и то же время τ_α не-

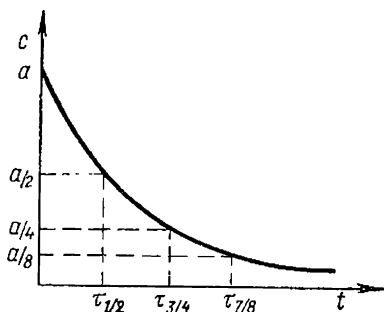


Рис. 53. Зависимость текущей концентрации от времени для реакции первого порядка.

¹ Кинетическими кривыми называются кривые изменений концентраций исходных веществ, а также промежуточных и конечных продуктов реакции в зависимости от времени ее протекания.

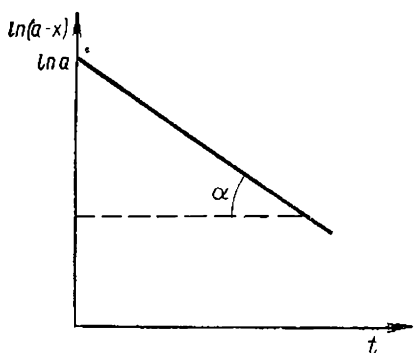
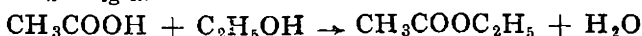


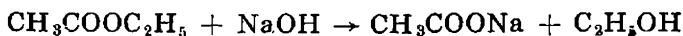
Рис. 54. Определение константы скорости реакции первого порядка; $k = \operatorname{tg} \alpha$.

зависимо от абсолютной величины концентрации. В координатах $\ln(a-x)$, t кинетическая кривая реакции первого порядка представляет собой спадающую прямую (рис. 54), тангенс угла наклона которой $\operatorname{tg} \alpha = k$, а отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, равен логарифму начальной концентрации ($\ln a$).

Перейдем теперь к реакциям второго порядка. К ним относятся, например, реакции этерификации:



и омыления сложных эфиров:



В случае реакции второго порядка типа $2A \rightarrow B + \dots$ или типа $A + B \rightarrow C + \dots$, если исходные концентрации A и B равны, кинетическое уравнение имеет вид:

$$w = -\frac{dc}{dt} = kc^2 \quad (\text{VIII.3.5})$$

Отсюда

$$\frac{-dc}{c^2} = kdt; \quad \frac{1}{c} = kt + \text{const}$$

при $t = 0$ $c = a$; поэтому $\text{const} = \frac{1}{a}$; $kt = \frac{1}{c} - \frac{1}{a}$.

Следовательно,

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{a} \right) = \frac{1}{t} \cdot \frac{a-c}{ac} = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \quad (\text{VIII.3.6})$$

Время полупревращения находится подстановкой в уравнение (VIII.3.6) значений $c = a/2$ и $t = \tau_{0,5}$:

$$\tau_{0,5} = \frac{1}{ka} \quad (\text{VIII.3.7})$$

$\tau_{0,5}$ для реакции второго порядка обратно пропорционально исходной концентрации.

▼ Если в реакции второго порядка участвуют два исходных вещества $A + B \rightarrow \dots$ с различными начальными концентрациями a и b , то

$$kdt = \left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k(a-x)(b-x) \\ \frac{dx}{(a-x)(b-x)} &= \frac{dx}{a-x} \left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII.3.8})$$

После интегрирования и нахождения постоянной интегрирования по начальным условиям ($t = 0, x = 0$) получаем:

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (\text{VIII.3.9})$$

Константа скорости реакции второго порядка имеет размерность $[k] = [L^3 M^{-1} T^{-1}]$, и, следовательно, значение ее величины зависит от выбора единиц, в которых выражается концентрация.

Кинетика реакций третьего порядка: $3A \rightarrow \dots$; или $2A + B \rightarrow \dots$; или $A + B + C \rightarrow \dots$ при равных начальных концентрациях описывается уравнениями:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{dc}{dt} &= kc^3 = k(a-x)^3 \\ k &= \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{a^2} \right) = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right) = \frac{x(2a-x)}{2ta^2(a-x)^2} \\ \tau_{0.5} &= \frac{3}{2ka^2} \end{aligned} \right\} (\text{VIII.3.10})$$

Константа скорости реакции третьего порядка имеет размерность $[k] = [L^6 M^{-2} T^{-1}]$.

▼ В общем случае n -го порядка

$$\left. \begin{aligned} -\frac{dc}{dt} &= kc^n \\ k &= \frac{1}{(n-1)t} \left(\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right); \tau_{0.5} = \frac{2^{n-1}-1}{k(n-1)a^{n-1}} \end{aligned} \right\} (\text{VIII.3.11})$$

Нетрудно видеть, что время полного превращения ($\tau_{100\%}$) для реакции первого и более высоких порядков теоретически равно бесконечности. ▲

Возможен случай, когда в результате кинетических осложнений многостадийного (особенно гетерофазного) процесса он протекает с постоянной скоростью, не зависящей от изменяющейся концентрации реагирующего вещества. Такие реакции носят название реакций нулевого порядка ($n = 0$):

$$\left. \begin{aligned} w &= \frac{dx}{dt} = -\frac{dc}{dt} = kc^0 = k \\ k &= \frac{x}{t}; \tau_{0.5} = \frac{a}{2k} \end{aligned} \right\} (\text{VIII.3.12})$$

Примером реакций нулевого порядка является каталитическая дегидратация изопропилового спирта в адсорбционном слое на активной γ -окиси алюминия в условиях полного заполнения поверхности изопропиленовым спиртом, т. е. при избытке его в объеме. Скорость реакции нулевого порядка остается постоянной в течение реакции и от концентрации не зависит. Ее кинетический график имеет вид прямой, исходящей из начальной концентрации a и пересекающей ось времени в момент времени $\tau_{100\%}$, соответствующий полному исчерпанию исходного вещества ($c = 0, x = a$), т. е. времени полной реакции

$\tau_{100\%} = \frac{a}{k}$. Нетрудно видеть, что для реакций всех порядков между 0 и 1 ($0 < n < 1$) время полного превращения также конечно.

Из (VIII.3.11) следует, что при $n < 1$

$$kt = (1 - n)(a^{1-n} - c^{1-n}),$$

откуда для $c = 0$,

$$\tau_{100\%} = \frac{1-n}{k} \cdot a^{1-n}$$

Таким образом, полное превращение исходного вещества в реакциях порядка $0 < n < 1$ достигается за конечное время, что является существенным отличием таких реакций от реакций первого и более высоких порядков, где $\tau_{100\%}$ стремится к бесконечности.

§ 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

Методы определения порядка и константы скорости могут быть как интегральными, когда в основу определения кладется степень превращения, достигнутая за данное время, так и дифференциальными, когда исходят из величины скорости реакции в различные моменты времени. В случае одновременной неизвестности как порядка, так и константы скорости реакции наиболее удобным является графический метод, основанный на уравнении (VIII.3.1):

$$\ln w = \ln k + n \ln c \quad (\text{VIII.4.1})$$

Строя график $\ln w$, $\ln c$ (рис. 55), получаем прямую, тангенс угла наклона которой равен $n = \operatorname{tg} \alpha$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\ln k$. Этот прием обеспечивает достаточно надежное установление величины порядка реакции, но точность определения величины константы скорости при этом невелика. Найдя величину порядка реакции, можно вычислить величину константы скорости по уравнениям (VIII.3.3), (VIII.3.5) или

(VIII.3.10). Целесообразно проводить графоаналитическое решение, строя графики в координатах $\ln c$, t , или $\frac{1}{c}$, t , или $\frac{1}{2c^2}$, t для реакций первого, второго и третьего порядка соответственно, и находить величину k из тангенса угла наклона получаемых прямых.

Несколько менее точны результаты определения величины k дифференциальным методом. Эти расчеты могут быть проведены как по уравнению

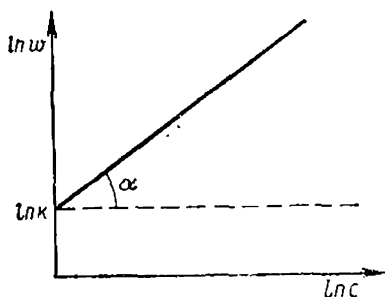


Рис. 55. Определение порядка и константы скорости реакции; $n = \operatorname{tg} \alpha$.

(VIII.4.1), так и по найденным из кинетических кривых значениям величины скорости реакции.

Удобно (хотя и не очень точно) определять порядок реакции по времени полупревращения. Проводя опыты при различных начальных концентрациях, определяют по кинетическим кривым величины $\tau_{0,5}$. В случае реакции первого порядка она не зависит от начальной концентрации; для второго — обратно ей пропорциональна, а для третьего порядка она обратно пропорциональна квадрату начальной концентрации. В случае реакции нулевого порядка $\tau_{0,5}$ прямо пропорциональна начальной концентрации.

Для реакций типа $A + B + C + \dots$, когда течение реакции изменяет одновременно концентрации всех исходных веществ и определение частных порядков по отдельным компонентам невозможно, используется метод изолирования. Для этого проводят реакцию в условиях практического постоянства (обычно при значительном избытке) всех компонентов, кроме одного, определяют одним из методов частный порядок по этому компоненту. Повторив эту операцию для каждого компонента, находят все частные порядки и получают в явном виде кинетическое уравнение реакции.

§ 5. СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

Сложными реакциями называются такие, которые в отличие от простых не могут быть описаны одной стадией и не могут быть выражены одним стехиометрическим уравнением детального механизма.

Закономерности их протекания определяются принципом независимости (сосуществования): если в системе одновременно протекает несколько реакций, то каждая из них независима от остальных и скорость ее прямо пропорциональна концентрациям реагирующих в ней веществ, а общая скорость и состав продуктов определяются взаимосвязью всех независимых реакций.

Скорость реакции, состоящей из ряда последовательных стадий, определяется в основном скоростью стадии с самой малой константой скорости. Такая стадия называется определяющей или лимитирующей. При установившемся стационарном состоянии процесса скорости всех последовательных стадий равны между собой, перепады концентраций на каждой его стадии становятся постоянными, и в единицу времени в каждой стадии на следующую переходит одинаковое количество вещества. Перепады концентрации на разных стадиях остаются различающимися между собой, но постоянными, что, как и равенство скоростей последовательных стадий, является признаком стационарности процесса. Кинетическое уравнение стадийной реакции отражает в первую очередь кинетические закономерности лимитирующей стадии, и ее установление является од-

ной из наиболее важных практических задач кинетического исследования.

К сложным реакциям относятся обратимые (двусторонние), параллельные, последовательные (консекутивные), автокаталитические, сопряженные и их сочетания. Так же как и простые реакции, они могут подчиняться кинетическим закономерностям реакций первого, второго и в принципе иных порядков. Ограничимся рассмотрением сложных реакций, слагающихся из реакций первого порядка.

Обратимые (двусторонние) реакции. Химические реакции, способные протекать как в прямом, так и в обратном направлении (т. е. обратное превращение продуктов реакции в исходные вещества), принято называть обратимыми, что, конечно, не означает термодинамической обратимости протекания процесса. Правильнее было бы их именовать двусторонними.

Простейший случай обратимой реакции:



Примером такого процесса может служить изомеризация нормальных углеводородов, например *n*-бутана в изобутан. Здесь w_1 , w_2 , k_1 и k_2 — скорости и константы скоростей прямой (слева направо) и обратной (справа налево) реакций:

$$w_1 = -\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]$$

$$w_2 = +\frac{d[A]}{dt} = k_2[B]$$

Суммарная скорость w процесса превращения A в B равна разности скоростей прямой и обратной реакций:

$$w = w_1 - w_2 = k_1[A] - k_2[B]$$

Если скорость обратной реакции пренебрежительно мала, процесс называется односторонним или необратимым и его кинетика описывается уравнением (VIII.2.2). В состоянии равновесия общая скорость процесса равна нулю и скорости прямой и обратной реакций равны между собой:

$$k_1[A]_{\text{равн}} = k_2[B]_{\text{равн}},$$

откуда

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[B]_{\text{равн}}}{[A]_{\text{равн}}} = K_{\text{равн}} \quad (\text{VIII.5.2})$$

Таким образом, термодинамическая величина — константа равновесия процесса $K_{\text{равн}}$ — раскрывается как отношение констант скоростей прямой и обратной реакций, чем устанавлива-

ется одна из важнейших связей между химической термодинамикой и химической кинетикой.

Обозначим через a и b начальные количества веществ А и В, а через x — количество вещества А, превратившееся к моменту времени t в вещество В. Тогда

$$w = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b-x)$$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) \left(\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - x \right) \quad (\text{VIII.5.3})$$

Интегрирование (VIII.5.3) приводит к

$$k = k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{D}{D-x}, \text{ где } D = \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2}$$

Обозначив через x_∞ количество вещества А, прореагировавшее к моменту установления равновесия, получим:

$$[A]_{\text{равн}} = a - x_\infty; [B]_{\text{равн}} = b + x_\infty$$

Учитывая уравнение (VIII.5.3), получим:

$$K_{\text{равн}} = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty},$$

а так как $K = \frac{k_1}{k_2}$, то $x_\infty = D$, и окончательно имеем:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$$

$$x_\infty - x = x_\infty e^{-kt}; \quad x = x_\infty (1 - e^{-kt}) \quad (\text{VIII.5.4})$$

Таким образом, обратимая (двусторонняя) реакция первого порядка протекает по такому же закону, что и необратимая (односторонняя), с той лишь разницей, что пределом превращения является не полное исчерпание исходного вещества ($x=a$), а достижение равновесной его концентрации (см. рис. 56). Все характерные для реакций первого порядка особенности (экспоненциальное уменьшение отстояния от равновесия со временем, независимость $\tau_{0,5}$ от начальной концентрации, $\tau_{100\%} = \infty$ и др.) сохраняются. Вообще, если порядок прямой и обратной реакций совпадает, то кинетические закономерности для та-

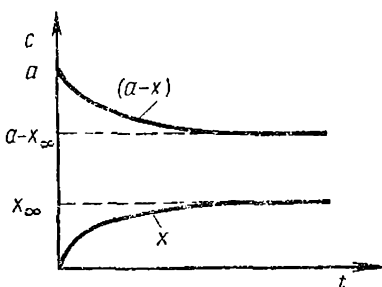
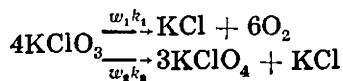


Рис. 56. Кинетические кривые обратимой реакции первого порядка.

кой обратимой реакции будут совпадать с закономерностями необратимой (односторонней) реакции того же порядка.

П а р а л л е л ь н ы е р е а к ц и и. Параллельными называются реакции одновременного образования различных продуктов из одних и тех же исходных веществ. Примерами таких процессов являются образование смеси *орто*-, *мета*- и *пара*-нитробензойных кислот при нитровании бензойной кислоты или термический распад бертолетовой соли:



По принципу независимости:

$$\left. \begin{aligned} w_1 &= \frac{dx_1}{dt} = k_1(a - x) \\ w_2 &= \frac{dx_2}{dt} = k_2(a - x) \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII.5.5})$$

Общее количество продуктов реакции равно их сумме: $x = x_1 + x_2$. Следовательно, $dx = dx_1 + dx_2$ и $\frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt}$, т. е. суммарная скорость реакции равна сумме скоростей параллельных частных реакций:

$$w = w_1 + w_2 = k_1(a - x) + k_2(a - x) = (k_1 + k_2)(a - x) = k(a - x)$$

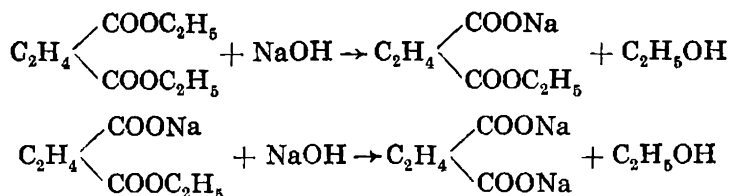
Причем порядок суммарной реакции остается неизменным, а общая константа скорости k равна сумме констант скоростей частных реакций. Из (VIII.5.5) находим: $\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2}$, откуда

$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2}$ в любой момент времени. Вычислив уже известным методом величину $k = k_1 + k_2$ из уравнения (VIII.5.3) и зная из экспериментальных данных $\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1}{x_2}$, находим отдельно k_1 и k_2 .

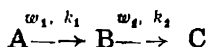
Важной особенностью параллельных реакций является постоянство состава их продуктов (селективность, т. е. отношение выходов продуктов x_1/x_2). Отношение скоростей и отношение количеств полученных продуктов частных реакций остается в течение процесса постоянным и равным отношению констант скорости этих реакций. Эти правила сохраняются и для параллельных реакций любых порядков, лишь бы порядки частных реакций были одинаковы между собой. Однако они нарушаются, если порядки частных реакций различны. Параллельные реакции широко распространены в природе и технике. К ним относится по существу и одновременное протекание од-

ного и того же химического превращения посредством разных механизмов.

Последовательные (консекутивные) реакции. Реакции, протекающие через образование промежуточных продуктов, называются последовательными или консекутивными. Поскольку подавляющее большинство веществ, участвующих в биологических и химико-технологических процессах, являются не конечными, термодинамически устойчивыми, а промежуточными продуктами в цепи последовательных превращений, такие реакции являются едва ли не наиболее распространенными в природе и технике; они имеют огромное практическое значение. К последовательным реакциям относится, например, омыление эфиров двухосновных кислот:



Общая схема простейшей консекутивной реакции первого порядка с одним промежуточным продуктом имеет вид:



Если обозначить текущие концентрации исходного вещества $[A] = (a - x)$, промежуточного вещества $[B] = (x - y)$, конечного продукта $[C] = y$, то исходные кинетические уравнения будут иметь вид:

$$\left. \begin{array}{l} w_1 = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) \\ x = a(1 - e^{-k_1 t}) \end{array} \right\} \quad (\text{VIII.5.6a})$$

$$w_2 = k_2(x - y) \quad (\text{VIII.5.6b})$$

Отсюда следует:

$$\frac{dy}{dt} + k_2 y = k_2 a (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{VIII.5.7})$$

Решение этого дифференциального уравнения таково:

$$\left. \begin{array}{l} y = a \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right] \\ x - y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \end{array} \right\} \quad (\text{VIII.5.8})$$

Полученные уравнения позволяют построить кинетические кривые последовательной реакции. Как видно из рисунка 57,

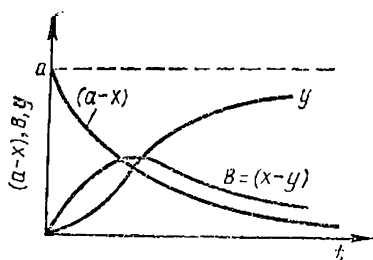


Рис. 57. Кинетические кривые последовательных реакций первого порядка.

вещества В и его превращения в конечный продукт С сравниваются, и концентрация промежуточного продукта $[B] = (x - y)$ проходит через максимум. Вполне понятно, что вместе с ней проходит через максимум и скорость образования конечного продукта $\left(\frac{dy}{dt}\right)$. Время достижения максимального выхода промежуточного продукта $t_{\text{макс}}$ равно:

$$\frac{d(x-y)}{dt} = \frac{k_2 a}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t})$$

$$t_{\text{макс}} = \frac{\ln k_2 / k_1}{k_2 - k_1} = \frac{\ln r}{k_1 (r - 1)}, \quad (\text{VIII.5.9})$$

где $r = k_2 / k_1$.

▼ Часто целевым продуктом является не конечный, а промежуточный продукт. Максимальный его выход находится подстановкой значения $t_{\text{макс}}$ из (VIII.5.9) в (VIII.5.3):

$$(x-y)_{\text{макс}} = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t_{\text{макс}}} - e^{-k_2 t_{\text{макс}}}) = \frac{a}{r-1} \left(e^{\frac{-\ln r}{r-1}} - e^{\frac{-r \ln r}{r-1}} \right) \quad (\text{VIII.5.10})$$

Отсюда следует, что максимальный выход промежуточного продукта определяется величиной отношения констант скорости стадий последовательной реакции и не зависит от их абсолютной величины. Напротив, $t_{\text{макс}}$ зависит не только от отношения констант скоростей r , но и от их величины: время достижения максимального выхода $t_{\text{макс}}$ обратно пропорционально величине констант скорости стадий последовательной реакции при данном их соотношении (r). Чем больше k_1 и чем меньше k_2 , тем большую долю исходного вещества можно получить в виде промежуточного продукта. Нетрудно убедиться в том, что при $r \rightarrow 0$ ($k_1 \gg k_2$) максимальный выход промежуточного продукта $(x-y)$ стремится к a , а при $r \rightarrow \infty$ ($k_1 \ll k_2$) — к нулю. В этих предельных случаях ($r \rightarrow 0$ и $r \rightarrow \infty$) кон-

окутивность процесса может оказаться незамеченной, и он достаточно близко может быть описан как мономолекулярное превращение А в В (при $r \rightarrow 0$) или А в С при ($r \rightarrow \infty$), причём выходы этих продуктов будут стремиться к величине a , т. е. к 100%. В промежуточном случае $k_1 < k_2$, при достаточно больших t можно пренебречь величиной $e^{-k_2 t}$ по сравнению с $e^{-k_1 t}$. Тогда $x - y \cong \frac{(a-x)k_1}{k_2 - k_1}$, и так как $ae^{k_1 t} = (a-x)$, получаем:

$$\frac{x-y}{a-x} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \quad (\text{VIII.5.11})$$

Таким образом, по прошествии достаточно длительного времени отношение количеств А и В установится на некоторое время постоянным. Такое состояние называется переходным равновесием консеквативной реакции. ▲

Автокаталитические и самотормозящиеся реакции. Известны случаи, когда продукты реакции влияют на ее скорость. Реакции, ускоряющиеся образующимися продуктами, называются автокаталитическими или самоускоряющимися. Простейшим примером является необратимая автокаталитическая реакция первого порядка:

$$w = \frac{dx}{dt} = k(a-x)x \quad (\text{VIII.5.12})$$

Функция $(a-x)x$ проходит через симметричный максимум при $x = a/2$. В соответствии с этим и скорость процесса сперва нарастает, проходит через максимум при $a/2$ и затем спадает к нулю с исчерпанием исходного вещества. Преобразуя (VIII.5.12), получаем:

$$kdt = \frac{dx}{(a-x)x} = \frac{dx}{a} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{a-x} \right)$$

Интегрируем это уравнение:

$$kt = \frac{1}{a} \ln \frac{x}{a-x} + \text{const} \quad (\text{VIII.5.13})$$

В отличие от встречавшихся до сих пор случаев постоянная интегрированная в этом уравнении не может быть найдена подстановкой начальных условий, поскольку при $t = 0$, $x = 0$, $\ln x = -\infty$. При введении времени полупревращения $\tau_{0,5}$ уравнение (VIII.5.13) приобретает вид:

$$k = \frac{1}{t - \tau_{0,5}} \cdot \frac{1}{a} \ln \frac{x}{a-x}$$

$$\frac{x}{a-x} = e^{ak(t-\tau_{0,5})}; \tau_{0,5} = t - \frac{1}{ak} \ln \frac{x}{a-x} \quad (\text{VIII.5.14})$$

Здесь $\tau_{0,5}$ не является мерой константы скорости реакции.

Падение скорости реакции под влиянием ее продуктов называется торможением продуктами, а реакции такого типа — самотормозящимися:

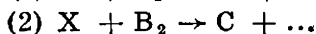
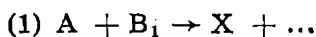
$$w = \frac{dx}{dt} = \frac{k(a-x)}{x} \quad (\text{VIII.5.15})$$

Интегрирование дает:

$$\left. \begin{aligned} k &= \frac{1}{t} \left(a \ln \frac{a}{a-x} - x \right) \\ \tau_{0.5} &= \frac{1}{k} \left(a \ln 2 - \frac{a}{2} \right) = \frac{0,1931a}{k} \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII.5.16})$$

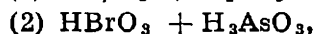
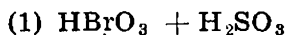
Время полного превращения как автокаталитической, так и самотормозящейся реакции стремится к бесконечности.

▼ С о п р я ж е н н ы е р е а к ц и и. Многие химические реакции протекают с участием активных неустойчивых (и потому короткоживущих) промежуточных веществ — атомов, радикалов и т. д. С этим связано открытое Н. А. Шиловым явление химической индукции, заключающееся в одновременном протекании таких реакций, одна из которых течет лишь в присутствии другой:



В первичной реакции (1) A называется актором, B_1 — индуктором, X — активным промежуточным продуктом. В реакции (2) B_2 — акцептор, C — конечный устойчивый продукт. Сущность явления химической индукции заключается в том, что образование высокорекреационноспособных промежуточных продуктов в первичных реакциях сопровождается значительным уменьшением энергии Гельмгольца ($\Delta A > 0$), обеспечивает возможность протекания других (индуцированных) реакций, в том числе даже сопровождающихся увеличением A ($\Delta A > 0$), протекание которых становится возможным благодаря участию активных промежуточных продуктов. Сопряженные реакции играют чрезвычайно важную роль в биологии, так как образование белков и нуклеиновых кислот, протекающее с увеличением энергии Гельмгольца, идет сопряженно с реакцией гидролиза аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ), сопровождающейся уменьшением A ($\Delta A < 0$) и являющейся источником энергии для многообразных химических процессов в клетках. Особо важную роль здесь играют ферменты, способствующие полноте использования в индуцируемой реакции свободной энергии индуцирующей.

Примером сопряженных реакций являются также реакции:



из которых реакция (2) не идет в отсутствие реакции (1) потому, что мышьяковистая кислота окисляется не бромноватой, а бромистой и бромноватистой кислотами, образующимися при взаимодействии бромноватой кислоты с сернистой.

Кинетика сопряженных реакций описывается системой нелинейных уравнений:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= -\frac{d[B_1]}{dt} = k_1[A][B_1] \\ \frac{dx}{dt} &= k_1[A][B_1] - k_2[B_2][X] \\ -\frac{d[B_2]}{dt} &= \frac{d[C]}{dt} = k_2[B_2][X] \end{aligned}$$

В общем виде эта система не решается. Приближенное решение было предложено М. Боденштейном и Н. Н. Семеновым. ▲

§ 6. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ В ГАЗОВОМ ПОТОКЕ

На практике химические газофазные процессы обычно осуществляются непрерывно в проточных реакторах в так называемых динамических условиях. В отличие от рассматривавшихся до сих пор закрытых (статических или замкнутых) систем, в которых реакции протекают при постоянном объеме, в открытых (проточных) системах процессы протекают при постоянном давлении. Статический метод позволяет проследить в течение одного опыта зависимость скорости процесса от концентрации реагирующих веществ в широком интервале их изменений и потому особенно пригоден на начальной стадии исследования кинетики процесса. Динамический метод позволяет быстрее накапливать продукты реакции и при установлении стационарного состояния, когда состав выходящей из реактора смеси продуктов становится постоянным, получать повторимые кинетические данные, значительно более надежные, нежели единичная точка на кинетической кривой опыта в статических условиях.

Пусть в цилиндрический реактор объемом $v = sl$, где s — площадь поперечного сечения, l — длина реактора, поступает газопаровая смесь исходных веществ со скоростью V ($\text{м}^3/\text{с}$). Линейная скорость потока в реакторе $u = V/s$ ($\text{м}/\text{с}$) равна отношению скорости подачи (V) к сечению реактора (s). Объемной скоростью $\eta = \frac{V}{v}$ (с^{-1}) называется объем газопаровой реакционной смеси (при температуре и давлении в реакционной зоне), проходящей в единицу времени через единицу объема реактора. Величина, обратная объемной скорости $\frac{1}{\eta} = \tau$, есть время прохождения газа через реактор. Она называется временем контактирования и играет роль физического времени

протекания реакции. Измеряя степень превращения x (обычно в %) в зависимости от времени контактирования τ , можно построить кинетическую кривую, т. е. зависимость $x = f(\tau)$.

Кинетика реакций в потоке в принципе подчиняется тем же законам, что и в статических условиях (в замкнутом объеме), но время реакции заменяется на время контактирования. Кроме того, вводится поправка на изменение объема газовой смеси при изменении числа молей в ходе реакции, так как в статических условиях $w = v \frac{dc}{dt}$, а в потоке $w = \frac{d(vc)}{dt}$.

§ 7. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Скорость подавляющего большинства химических реакций растет с температурой. Накопленный к концу XIX в. экспериментальный материал позволил Я. Вант-Гоффу сформулировать приближенное правило: при повышении температуры на 10°C скорость реакции возрастает в 2—4 раза. Величина отношения констант скорости реакции при $(T + 10)^\circ$ и T° называется температурным коэффициентом реакции (γ). Этот коэффициент не остается постоянным и уменьшается с ростом температуры.

Количественная теория температурной зависимости скорости реакции началась с оценки влияния температуры на число N_0 соударений реагирующих молекул. Так как N_0 пропорционально \sqrt{T} , то рост температуры на 10° лишь очень немного изменяет N_0 . Например, для интервала температур от 600 до 610 $^\circ\text{K}$ имеем: $(N_0)_{610} / (N_0)_{600} = \sqrt{610/600} = 1,01$, т. е. несравненно меньше, чем по правилу Вант-Гоффа. Простой подсчет показывает, что если бы все соударения приводили к реакции, то она протекала бы практически мгновенно. Так, например, для реакции $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ при 700 $^\circ\text{K}$ число соударений в 1 cm^3 при атмосферном давлении равно: $N_0 \approx 2 \cdot 10^{28}$. При этом значении N_0 реакция заканчивалась бы за $\sim 10^{-10}$ с. В действительности она идет в $\sim 2 \cdot 10^{14}$ раз медленнее.

В связи с этими соображениями Св. Аррениус выдвинул гипотезу, согласно которой в реакцию вступают лишь активные молекулы, т. е. такие, кинетическая энергия которых превышает некоторую минимальную величину, характерную для данной реакции и называемую энергией активации. Активные молекулы находятся в подвижном статистическом равновесии с остальными молекулами, обмениваясь с ними энергией при

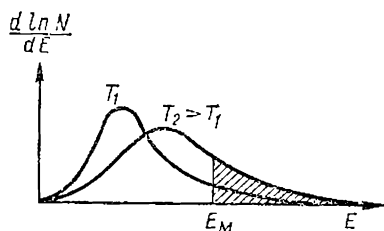


Рис. 58. Доля «активных» молекул при различных температурах.

соударениях. Согласно закону распределения числа молекул по их энергиям Максвелла — Больцмана отношение числа N столкновений молекул с энергией, равной или большей некоторой величине E_m , к общему числу столкновений N_0 равно:

$$\frac{N}{N_0} \approx e^{-E_m/RT} \quad (\text{VIII.7.1})$$

Из рисунка 58 видно, что доля таких столкновений, равная заштрихованной площади под кривой в координатах $\frac{1}{N} \frac{dN}{dE}$, E , очень мала и быстро растет с температурой. Величина E_m на этом рисунке равна энергии активации E .

Так как согласно гипотезе Св. Аррениуса константа скорости реакции k численно равна числу активных столкновений (при концентрации, равной единице), то из (VIII.7.1) следует:

$$\ln k = \ln N_0 - \frac{E}{RT} \quad (\text{VIII.7.2})$$

Это уравнение позволяет легко находить энергию активации. Измеряя скорости реакций при нескольких температурах, строят график зависимости $\ln k$ от $\frac{1}{T}$ (рис. 59). Тангенс угла наклона построенной прямой линии равен $-(E/R)$.

Очевидно, что при $T \rightarrow \infty$ (или $\frac{1}{T} \rightarrow 0$) все соударения молекул активны, и поэтому $k_{T \rightarrow \infty} = k_\infty = N_0$. Следовательно,

$$k = k_\infty e^{-E/RT} \quad (\text{VIII.7.3})$$

Величину k_∞ , отвечающую условиям, когда реагируют все сталкивающиеся молекулы, называют предэкспоненциальным множителем. Уравнение (VIII.7.3) носит название уравнения Аррениуса.

Продифференцируем уравнение Аррениуса и напишем его для прямого и обратного направлений обратимой реакции:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} \quad \text{и} \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} \quad (\text{VIII.7.4})$$

Эти уравнения формально аналогичны уравнению изобары реакции (III.4.2), описывающему зависимость константы равновесия K от температуры:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{VIII.7.5})$$

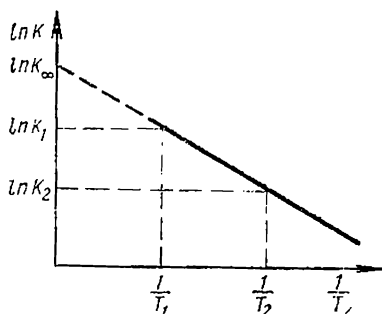


Рис. 59. Графическое представление уравнения Аррениуса.

Из (VIII.7.4) следует, что

$$\frac{d \ln (k_1/k_2)}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2}, \quad (\text{VIII.7.6})$$

а так как $K = \frac{k_1}{k_2}$, то

$$E_1 - E_2 = \Delta H \quad (\text{VIII.7.7})$$

Эта связь разности энергий активации прямой и обратной реакций с тепловым эффектом прямой реакции при абсолютном нуле проиллюстрирована на рисунке 60.

Для сложных многостадийных реакций величина E , определяемая по (VIII.7.3), называется кажущейся энергией активации. Энергия активации многих реакций остается практически неизменной в широких интервалах температур, если их механизм остается при этом неизменным.

Как же влияет температура на сложные реакции? Для простых обратимых, автокаталитических и самотормозящихся реакций повышение температуры приводит только к увеличению их скорости. Для эндотермического направления обратимой реакции повышение температуры может уменьшить равновесный выход и поэтому оказаться невыгодным. Оптимальные условия в этих случаях легко предсказать, зная зависимость константы равновесия от температуры.

Для последовательных и параллельных реакций изменение температуры может влиять на селективность процесса, т. е. на долю целевого продукта среди прочих ее продуктов. Действительно, для параллельных реакций селективность процесса определяется отношением констант скорости частных реакций. Так как частные реакции имеют различные энергии активации,

то их константы скорости по-разному изменяются с температурой. С повышением температуры растет доля того продукта, который образуется по реакции с большей энергией активации, и наоборот.

Для последовательных реакций максимальный достижимый выход одного из промежуточных продуктов определяется соотношением констант скоростей последовательных стадий (см. § 5 этой главы). Если энергия активации второй стадии больше, чем первой, то селективность будет повышаться при понижении температуры, однако при

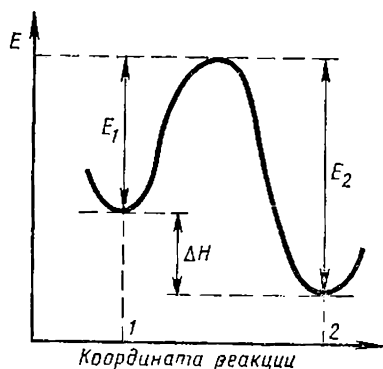


Рис. 60. Энергии активации прямой и обратной реакций, тепловой эффект.

втом будут падать скорости реакции. В этих случаях следует искать оптимальные температуры на основании технико-экономических соображений.

Из сказанного вытекают простейшие способы управления сложными химическими процессами посредством кинетически обоснованной оптимизации температуры.

§ 8. ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ

Протекание экзотермических реакций в замкнутых системах сопровождается разогревом, который в свою очередь ускоряет протекание процесса, подчас вплоть до самовоспламенения системы, ее теплового взрыва. Так происходит самовозгорание кучи листьев, буртов каменного угля и торфа, зерна и иных окисляющихся кислородом воздуха материалов. Явление это вполне удовлетворительно объясняется на основе представлений о стационарно протекающих процессах, подчиняющихся уравнению Аррениуса, в течение которых не происходит нарушения максвелл-больцмановского распределения. Если теплоотвод в окружающую среду не уравнивает тепловыделение или процесс не прекращается вследствие исчерпания реагирующего вещества, то экзотермическая реакция может переходить в тепловой взрыв. В практике химической промышленности тепловой взрыв представляет собой опасное нежелательное явление, могущее приводить к тяжелым авариям в результате сильного саморазогрева химических реакторов. Величина критического разогрева ($\Delta T_{кр}$) сосуда по отношению к окружающей среде (T_0):

$$T_{воспл} - T_0 = \Delta T_{кр} = \frac{RT_{воспл}^2}{E}, \quad (\text{VIII.8.1})$$

где E — энергия активации реакции. Обычно $\Delta T_{кр}$ имеет величину порядка 10° .

§ 9. ТЕОРИЯ БИНАРНЫХ СОУДАРЕНИЙ

В газовой смеси существует распределение числа молекул по значениям их энергии по закону Максвелла — Больцмана. В реакции участвуют молекулы, энергия которых превышает некоторую величину, — активные молекулы. Следует различать два случая: а) скорость реакции сравнительно мала, а потому убыль числа активных молекул успевает компенсироваться соударениями молекул. Такие реакции стационарны относительно максвелл-больцмановского распределения. Здесь это распределение не нарушается реакцией, и кинетическая энергия сталкивающихся молекул является единственным источником энергии активации; б) для поддержания реакций, не стационарных относительно максвелл-больцмановского рас-

пределения, т. е. нарушающих его, источником энергии активации является не только кинетическая энергия сталкивающихся молекул, но и энергия, выделяющаяся при самом химическом процессе (или облучение и др.). При этом концентрация активных молекул уже не определяется температурой и может намного превосходить максвелл-больцмановскую. Химический процесс в этом случае нестационарен; реакция саморазвивается, т. е. скорость ее растет.

В классической кинетике рассматриваются только стационарные реакции, и основной задачей в этом случае является подсчет числа активных столкновений. Кинетическая теория газов приводит к следующей формуле для общего числа бинарных столкновений молекул двух разных сортов (1 и 2):

$$Z = v_1 v_2 \left(\frac{2\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} r_{12}^2, \quad (\text{VIII.9.1})$$

где v_1 и v_2 — числа молекул в единице объема, r_{12} — сумма радиусов сталкивающихся молекул, μ — так называемая приведенная масса молекул, равная $\frac{\mu_1 \mu_2}{\mu_1 + \mu_2}$. Если сталкивающиеся молекулы одинаковы, то число столкновений считается вдвое меньшим, так как при $\mu_1 = \mu_2$ приведенная масса $\mu = \frac{\mu_1}{2}$.

Поэтому, когда реагируют одинаковые молекулы, скорость реакции пропорциональна удвоенному числу столкновений.

Число активных столкновений Z_a равно:

$$Z_a = Z e^{-\epsilon/kT}, \quad (\text{VIII.9.2})$$

где ϵ — энергия активации одной молекулы, равная E/N (E — энергия активации в расчете на 1 моль; k — константа Больцмана; N — число Авогадро).

Сравнение результатов расчетов и экспериментов приводит к выводу, что фактически число активных столкновений несколько меньше, чем определяемое по уравнению (VIII.9.2). Это связано с тем, что активными оказываются только те молекулы, для которых компонента скорости вдоль линии, соединяющей их центры (а не полная скорость), превышает некоторое минимальное значение. Точный расчет показывает, что учет этого обстоятельства и зависимости числа столкновений от температуры дает для истинной активации $E_{\text{ист}}$ выражение

$$E_{\text{ист}} = E_{\text{App}} - \frac{1}{2} RT, \quad (\text{VIII.9.3})$$

где E_{App} — кажущаяся или «аррениусовская» энергия активации. Впрочем, обычно член $\frac{1}{2} RT$ невелик по сравнению с E_{App} .

Так как скорость бимолекулярной реакции w , равная $w = k v_1 v_2$, определяется истинным числом активных столкновений, то из (VIII. 9.1—3) следует выражение для константы скорости таких реакций:

$$k = \frac{w}{v_1 v_2} = \frac{Z_a^{\text{ист}}}{v_1 v_2} = 2r_{12}^2 \left(\frac{2\pi RT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-E_{\text{ист}}/RT} \quad (\text{VIII. 9.4})$$

Как правило, реакции взаимодействия сравнительно простых молекул (т. е. молекул, содержащих небольшое число атомов) хорошо описываются уравнением (VIII. 9.4) теории бинарных соударений. Сюда, например, относятся реакции $2\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$, $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ и много других. Однако известно множество случаев, когда расчет по (VIII. 9.4) и эксперимент сильно (на несколько порядков!) расходятся. В этих случаях в правую часть этого уравнения вводят еще один множитель P — так называемый стерический фактор, равный отношению $k_{\text{эксп}} / k_{\text{выч}}$. Фактор P может иметь различную природу и быть как больше, так и меньше единицы. Свое название он получил от геометрической трактовки своего происхождения — от взаимной ориентации сложных молекул в момент реакции, т. е. в момент соударения. Однако фактор P может породиться не только геометрическими (стерическими) причинами, но и многими другими.

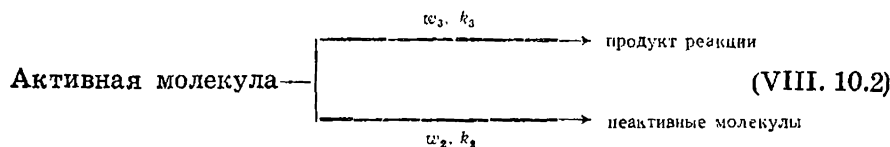
▼ § 10. БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ И МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

Если активация происходит посредством бинарных соударений, то ее скорость равна:

$$w_1 = k_1 c^2, \quad (\text{VIII. 10.1})$$

где c — концентрация исходных (неактивных) молекул, практически равная общей концентрации.

Активная молекула может превратиться в продукты реакции, но при некоторых условиях она может дезактивироваться путем передачи избытка энергии другим молекулам при столкновениях:



Если c_a — концентрация активных молекул, то скорость этих двух направлений процесса равна соответственно:

$$w_2 = k_2 c c_a \text{ и } w_3 = k_3 c_a \quad (\text{VIII. 10.3.})$$

В стационарном процессе

$$w_1 = w_2 + w_3 \quad (\text{VIII. 10.4})$$

Если процесс нестационарен, то реакция или быстро прекращается, или саморазвивается и может перейти во взрыв. Из (VIII. 10.1—4) следует, что

$$c_a = \frac{k_1 c^2}{k_2 c + k_3}, \quad (\text{VIII. 10.5})$$

откуда скорость реакции

$$w_3 = \frac{k_1 k_3 c^2}{k_2 c + k_3} = \frac{k_1 c^2}{1 + \frac{k_2}{k_3} c} \quad (\text{VIII. 10.6})$$

В случае, если константа скорости химического превращения много больше константы скорости дезактивации $k_3 \gg k_2$, то

$$w_3 \approx k_1 c^2 \quad (\text{VIII.10.7})$$

Активные молекулы при этом реагируют практически сразу, т. е. в момент активирования, и реакция течет по второму порядку. От давления (концентрации) порядок не зависит, и реакция является настоящей бимолекулярной реакцией. Определяющей стадией процесса здесь является активирование молекул посредством бинарных соударений.

В случае, если константа скорости дезактивации больше константы скорости реакции $k_2 > k_3$, то при достаточно больших давлениях (т. е. при не очень малых c) член $\frac{k_2}{k_3} c$ много больше единицы и

$$w \approx \frac{k_1 k_3}{k_2} c = k_{\sim} c, \quad (\text{VIII. 10.8})$$

где k_{\sim} — экспериментально наблюдаемая константа скорости при больших c . Это означает, что при достаточно больших давлениях реакция протекает по первому порядку. При этом лимитирующей стадией является химическое превращение реагирующей молекулы. Среднее время жизни активированной молекулы велико по сравнению со временем между соударениями, в этом случае для реакции необходимо, чтобы избыток энергии активированной молекулы в результате перераспределения энергии по различным связям в этой молекуле сконцентрировался бы именно на той связи, которая должна рваться при реакции. Это имеет место в случае сложных многоатомных молекул. Полученные уравнения (теория Линдемана) показывают, что для мономолекулярных реакций характерно изменение порядка реакции (от первого до второго) при достаточном понижении давления. При промежуточных давлениях порядок реакции промежуточный — между первым и вторым.

Резюмируя, можно сказать, что мономолекулярными реакциями являются такие, в которых химическое превращение активированной молекулы происходит не сразу после активирующего столкновения, а бимолекулярными — такие, в которых химическое превращение происходит в момент активирующего столкновения, сливаясь с ним в единый элементарный акт.

Чем проще молекула, тем меньше число входящих в нее атомов, тем меньше вероятность процессов перераспределения энергии по различным связям и тем меньше вероятность деактивации. В соответствии с этим распад, например, NOCl протекает по второму порядку, а NOCl_2 и тем более NOCl_3 — по первому. ▲

§ 11. БЫСТРЫЕ РЕАКЦИИ. ТЕОРИЯ ГИНШЕЛЬВУДА

Реакции, для которых стерический фактор $P = k_{\text{экср}} / k_{\text{выч}} \gg 1$, обычно называются быстрыми, а те, для которых $P \approx 1$, медленными. Теория быстрых реакций была предложена С. Н. Гиншельвудом. Изучая реакцию распада ацетона при 835°K и атмосферном давлении, С. Н. Гиншельвуд обнаружил, что расчет по уравнению (VIII. 9.4) приводит к числу распадающихся за 1 с в 1 см^3 молекул ацетона, равному $0,54 \cdot 10^{11}$, в то время как фактически их распадается в этих условиях $1,33 \cdot 10^{16}$ молекул. Другими словами, P в этом случае равно $3 \cdot 10^5$. Гиншельвуд предположил, что это колоссальное различие между экспериментом и теорией связано с тем, что в теории была учтена только кинетическая энергия поступательного движения молекул ацетона. Отсюда следует, что необходимо учитывать в качестве источника энергии активации также и внутреннюю энергию молекул — колебательную (вибрационную) и вращательную (ротационную).

▼ Если молекула обладает s механическими степенями свободы (см. § 7 главы I), то доля активных молекул, для которых кинетическая или потенциальная энергия каждого из s видов внутреннего движения перешла в энергию активации реакционно-чувствительной связи, возрастает в $P = \frac{(E/RT)^{s-1}}{(s-1)!}$ раз по сравнению с долей, вычисляемой по (VIII. 7.1). Следовательно,

$$\frac{N_{\text{акт}}}{N_0} \approx e^{-E/RT} P = e^{-E/RT} \frac{(E/RT)^{s-1}}{(s-1)!} \quad (\text{VIII. 11.1})$$

При $s = 5$ $P \approx 1 \cdot 10^5$, а при $s = 6$ $P \approx 10^6$. Таким образом, расчет Гиншельвуда вполне убедительно объясняет значения стерического фактора для ацетона $P \approx 3 \cdot 10^5$. Эти же соображения приводят к тому, что активационный барьер (т. е. кажущаяся энергия активации) как бы снижается на величину,

равную $(s^7 - 1) RT$. При числе n атомов в молекуле число типов колебаний и вращений равно $(6n - 9)$. Если учитывать только колебательные степени свободы (без вращательных), то $s = 3n - 6$.

Теория Гиншельвуда, открывшая новую главу в учении о кинетике химических реакций и являющаяся дальнейшим развитием представлений о механизме мономолекулярных реакций, имеет, однако, и слабые места. Она не содержит предположений о необходимости сосредоточения энергии на вполне определенной (реакционно-чувствительной) связи, а ограничивается лишь требованием, чтобы в молекуле накопилась некоторая избыточная суммарная энергия. Поэтому фактически s по теории Гиншельвуда не удастся вычислить теоретически и приходится просто подбирать подходящее значение. При дальнейшем развитии идей Гиншельвуда в теории мономолекулярных реакций удалось частично устранить этот недостаток. ▲

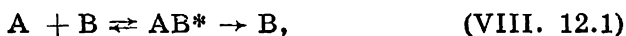
§ 12. МЕТОД АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА (ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ). ТЕОРИЯ АБСОЛЮТНЫХ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ

К важнейшим задачам химической кинетики относится разработка метода расчета скорости реакции исходя из свойств молекул взаимодействующих веществ. Этому посвящена теория абсолютных скоростей реакции, в рамках которой решаются две основные задачи:

1. Нахождение уравнения потенциальной поверхности, описывающего изменения энергии взаимодействующих атомов в зависимости от их межатомных расстояний. Решение этой задачи позволило бы определять высоту энергетического барьера. Оно требует решения уравнения Шредингера для многоэлектронных систем, что до сих пор остается практически невозможным даже с помощью ЭВМ.

2. Нахождение скорости реакции исходя из формы потенциальной поверхности и свойств реагирующих молекул. Эта задача решается методом активированного комплекса (переходного состояния), разработанным Г. Эйрингом и М. Поляни. В его основе лежит предположение о том, что реакции осуществляются через образование некоторых промежуточных малоустойчивых состояний, называемых активированным комплексом или переходным состоянием. Образование таких комплексов имеет малую вероятность, так как оно связано с необходимостью строго координированных перемещений атомов и с концентрацией энергии вследствие уменьшения общего числа трансляционных и вращательных степеней свободы при образовании переходного состояния.

Общая схема реакции по теории активированного комплекса такова:



где AB^* — промежуточный короткоживущий активированный комплекс. Согласно предположению теории, он находится в равновесии с исходными веществами, не нарушает максвелл-больцмановского распределения и необратимо превращается в продукты реакции со скоростью, значительно меньшей, нежели скорость установления равновесия $A + B \rightleftharpoons AB^*$. Эти предположения лежат в основе математических выводов теории. Они вытекают из того, что экспериментально наблюдаемые скорости реакции могут быть много ниже вычисляемых методом теории бинарных соударений с использованием найденных из опыта значений величин энергии активации.

▼ Абсолютная величина вероятности образования этого комплекса может быть лишь очень грубо оценена методами статистической физики.

Рассмотрим общую схему (VIII. 12.1) на примере реакции между тремя атомами:



В исходном состоянии расстояние между X и Z , а также между Y и Z очень велико, а между X и Y равно длине связи $X - Y$ в молекуле XY . В конечном состоянии велико расстояние между X и Y и между X и Z . Расстояние между Y и Z равно межатомному расстоянию $Y - Z$ в молекуле YZ .

Пусть атом Z приближается к молекуле XY . При этом связь $X - Y$ несколько ослабевает, расшатывается и удлиняется; энергия системы при этом возрастает. Когда Z подойдет достаточно близко к XY , образуется обладающий некоторым избытком энергии малоустойчивый активированный комплекс, или переходное состояние $(XYZ)^*$. Расстояния XY и YZ в нем уже невелики, но больше, чем в изолированных молекулах XY и YZ . Образовавшийся активированный комплекс необратимо превращается в продукты реакции. При этом расстояние YZ уменьшается, а расстояния XY и XZ увеличиваются. Энергия системы уменьшается.

Представим эти процессы графически. Последовательность состояний системы X, Y, Z будем называть координатой реакции. Как выглядит энергия системы из трех атомов U в зависимости от координаты реакции l ? Рисунки 61 и 62 отвечают на этот вопрос. На рисунке 62 представлена энергия системы в зависимости от расстояния r_{X-Y} и r_{Y-Z} . На рисунке 63 изображено состояние системы в координатах r_{Y-Z}, r_{X-Y} . На этом рисунке сплошная кривая изображает координату реакции, вдоль которой «движется» система. Пунктирные кривые — линии постоянного значения энергии системы (подобные линиям постоянной высоты на топографических картах). Точка A — перевальная точка, в которой система находится в виде активированного комплекса (XYZ) . Двигаясь слева направо вдоль ложбины, т. е. вдоль координаты реакции, система поднимается

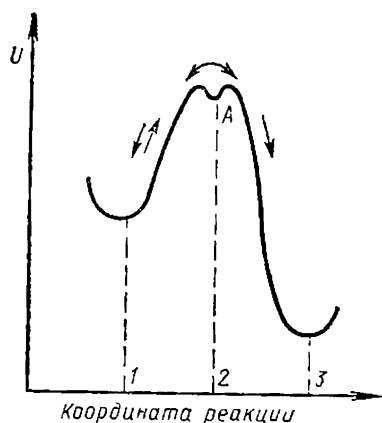


Рис. 61. Энергия системы U в зависимости от координаты реакции l (уточненный расчет показывает, что в точке A имеется небольшая «ямка»).

которая небольшая вероятность $(1 - \kappa)$ «скатиться» обратно в исходное состояние.

Величина κ , равная вероятности «скатывания» активированного комплекса из точки A в продукты реакции, называется трансмиссионным коэффициентом. Найдем теперь concentra-

по значениям энергии; достигнув точки A , система обладает наибольшей энергией. Наличие «ямки» в точке A (см. рис. 61) показывает, что активированный комплекс обладает некоторой устойчивостью и имеет поэтому некоторое время жизни, не равное нулю. Из точки A система «скатывается» направо, образуя продукты реакции. Высота барьера от исходного состояния до его вершины A есть разность нулевых энергий активированного комплекса и исходных частиц, равная (см. уравнение (VIII. 7.7) и рисунок 60) истинной энергии активации реакции. Точные расчеты показывают, что на перевале в точке A для системы имеется не-

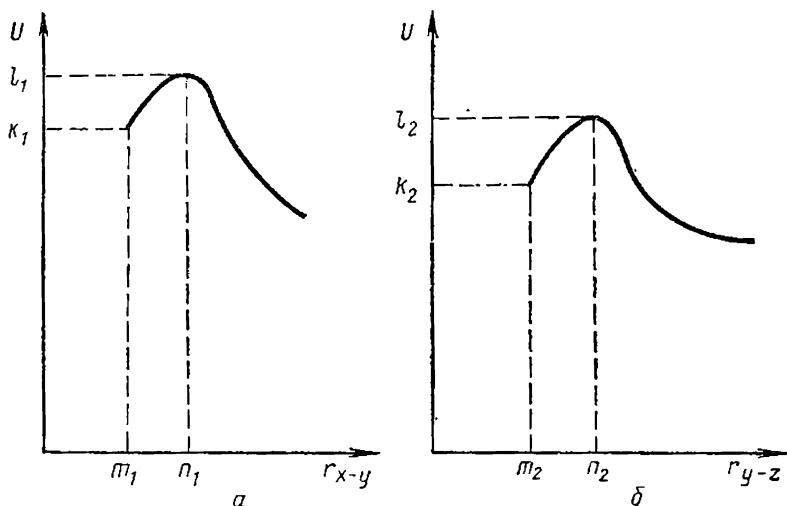


Рис. 62. Энергия системы U в зависимости от расстояний r_{X-Y} и r_{Y-Z} ; Om_1 и Om_2 — межатомные расстояния в молекулах XY и YZ ; On_1 и On_2 — межатомные расстояния в переходном состоянии; Ok_1 и Ok_2 — энергии в исходном и конечном состоянии; Ol_1 и Ol_2 — энергии системы в переходном состоянии.

цию активированного комплекса c_{AB^*} в реагирующей смеси. Так как скорость реакции w есть число молей образовавшегося вещества в единице объема, то w равно числу молей активированного комплекса, проходящему в единице объема за 1 с через «перевальную» точку слева направо по рисунку 63. При этом речь идет о движении системы вдоль координаты реакции, а не о перемещении в реальном пространстве. Чему же равна средняя скорость \bar{u} перехода AB^* через перевал? Очевидно, она

равна длине пути вдоль координаты реакции вблизи перевала δ , деленной на затрачиваемое на это время: $\bar{u} = \frac{\delta}{\tau}$. Но время τ равно $\frac{c_{AB^*}}{u}$, так как скорость реакции равна концентрации переходного состояния, деленной на время его жизни. Поэтому

$$\frac{\delta}{\bar{u}} = \frac{c_{AB^*}}{w} \quad (\text{VIII. 12.3})$$

Средняя скорость \bar{u} равна $\left(\frac{kT}{2\pi\mu}\right)^{1/2}$. Вероятность κ того, что активированный комплекс «скатится» с перевальной точки вправо с образованием продукта реакции AB , а не влево (к исходным веществам $A + B$), может быть несколько меньше единицы. Следовательно,

$$w = \kappa c_{AB^*} \frac{1}{\delta} \left(\frac{k_B T}{2\pi\mu}\right)^{1/2}, \quad (\text{VIII. 12.4})$$

где k_B — константа Больцмана, μ — приведенная масса.

Активированный комплекс находится в динамическом равновесии с исходными веществами. Поэтому

$$\frac{c_{AB^*}}{c_A c_B} = K_1, \quad (\text{VIII. 12.5})$$

где K_1 — константа равновесия процесса активации.

Поскольку концентрация активированного комплекса c_{AB^*} должна быть пропорциональной длине δ пути, на котором находятся эти комплексы (δ — это «ширина» барьера), то и K_1 пропорционально δ , т. е. $K_1 = K^* \delta$.

Поэтому

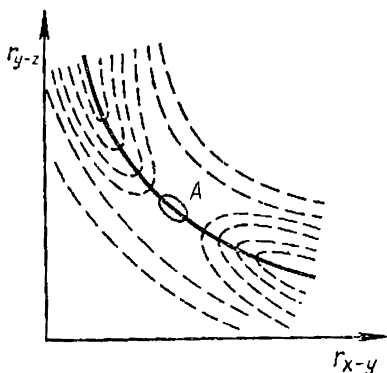


Рис. 63. Зависимость r_{y-z} от r_{x-y} .

$$\frac{c_{AB^*}}{\delta} = K^* c_A c_B \quad (\text{VIII. 12.6})$$

Подставив это значение в (VIII. 12.4), получим:

$$w = K^* c_A c_B \left(\frac{k_B T}{2\pi\mu} \right)^{1/2} \quad (\text{VIII. 12.7})$$

Сопоставление (VIII.12.7) с основным уравнением для бимолекулярной реакции

$$w = k c_A c_B \quad (\text{VIII.12.8})$$

показывает, что константа скорости бимолекулярной реакции k непосредственно связана с константой равновесия процесса активации:

$$k = \kappa K^* \left(\frac{k_B T}{2\pi\mu} \right)^{1/2} \quad (\text{VIII. 12.9})$$

Так в теории переходного состояния устанавливается связь между кинетическими (k) и термодинамическими (K^*) величинами.

Переходное состояние можно рассматривать как обычную молекулу, в которой одна степень свободы колебательного движения (по вновь образующейся связи) заменена трансляционной степенью свободы поступательного движения вдоль координаты реакции. Методами статистической физики через так называемые статистические «суммы состояния» можно показать, что

$$K^* \left(\frac{k_B T}{2\pi\mu} \right)^{1/2} = \frac{k_B T}{h} K^*, \quad (\text{VIII. 12.10})$$

где h — постоянная Планка, а K^* — константа равновесия бимолекулярного процесса образования переходного комплекса, рассматриваемого как обычная молекула без одной степени свободы колебательного движения; K^* равно

$$K^* = \frac{c_{AB^*}}{c_A c_B} = e^{-\frac{E_0}{RT}} \frac{Z_{AB^*}^{\#}}{Z_A Z_B}, \quad (\text{VIII. 12.11})$$

где Z_A и Z_B — статистические суммы исходных частиц, $Z_{AB^*}^{\#}$ — статистическая сумма активированного комплекса.

Подставив (VIII. 12.10) и (VIII. 12.11) в уравнение (VIII. 12.9), получим:

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Z_{AB^*}^{\#}}{Z_A Z_B} e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (\text{VIII. 12.12}) \blacktriangle$$

уравнение Эйринга — основное уравнение теории активированного комплекса (переходного состояния), разработанной Г. Эйрингом и М. Поляни.

Связанные с этим уравнением идеи и представления обладают высокой степенью универсальности, так как всякую химическую реакцию (как гомогенную, так и гетерогенную) можно трактовать в рамках теории переходного состояния. Эта теория позволяет в отличие от теории соударений в принципе вычислить величину предэкспоненциального множителя в уравнении для константы скорости. Поэтому эту теорию нередко называют теорией абсолютных скоростей реакции.

▼ Для вычисления предэкспоненциального множителя необходимо знание состава и строения активированного комплекса. Его приходится искать путем подбора предположительных моделей, вычисления на их основе Z_{AB}^{\ddagger} и сопоставления с экспериментом значений величин констант скорости, вычисляемых по уравнению (VIII.12.12) с использованием для расчета найденных из эксперимента величин энергии активации. Таким образом, в настоящее время метод активированного комплекса является в большей степени методом познания строения переходного состояния и механизма реакции, нежели освоением методом расчета абсолютных скоростей реакции.

Константа равновесия K^* связана с энергией Гельмгольца процесса активации:

$$\Delta A^* = -RT \ln K^*, \text{ или } K^* = e^{\frac{\Delta A B^*}{RT}}, \quad (\text{VIII. 12.13})$$

а так как

$$\Delta A^* = \Delta U^* - T \Delta S^*, \quad (\text{VIII. 12.14})$$

то, учитывая (VIII. 12.9),

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{\frac{-\Delta U^*}{RT}} \quad (\text{VIII. 12.15})$$

В случае, если реакция проходит в изобарно-изотермических условиях, то вместо множителя $e^{-\Delta U^*/RT}$ в уравнение (VIII. 12.15) должен входить множитель $e^{-\Delta H^*/RT}$. Величины ΔU^* и ΔH^* имеют физический смысл энергии и энтальпии, а ΔS^* — энтропии активации. Таким образом, скорость реакции определяется не теплотой активации, а энергией Гельмгольца (или энергией Гиббса) активации, причем важнейшую роль играет энтропия активации. Пониженная вероятность переходного состояния вызывается множителем $e^{\Delta S^*/R}$. Поэтому было бы ближе к физическому смыслу заменить термин «стерический множитель» термином «энтропийный множитель».

Значительная абсолютная величина отрицательной энтропии активации ΔS^* вызывается уменьшением общего числа

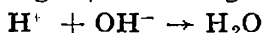
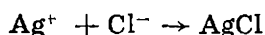
степеней свободы при образовании активированного комплекса. Так, например, если $\Delta S^* \approx 100$ Дж/моль · К, то $e^{-100/8,31} \approx 10^{5,5}$, а при $\Delta S^* \approx 200$ Дж/моль · К стериический множитель равен 10^{11} . ▲

§ 13. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ

Теория жидкого состояния значительно сложнее и разработана в меньшей степени, чем газообразного. Соответственно и теория кинетики реакций в жидкой фазе разработана менее полно. Однако возможность применения аппарата теории бинарных соударений имеет место, хотя и требует известных уточнений и оговорок. То же относится и к теории переходного состояния (активированного комплекса).

Реакции в растворах можно подразделить на:

1) мгновенные ($P \rightarrow \infty$) реакции электростатического взаимодействия, не сопровождающиеся энергетическим барьером (энергией активации), происходящие при каждом соударении, — нейтрализация зарядов, ионные взаимодействия:



Здесь не происходит изменений в ковалентных связях и скорость процесса определяется скоростью подвода вещества — диффузии, перемешивания;

2) быстрые ($1 \leq P \leq 10^6$) ионные реакции с изменением в ковалентных связях ионов (комплексных, органических), молекулярные реакции, например денатурация белков;

3) нормальные ($P \approx 1$), экспериментальная скорость которых совпадает с вычисленной по теории бинарных соударений. Они имеют место, как правило, когда в растворе реагируют молекула с ионом или полярные молекулы;

4) медленные ($P < 1$, до 10^{-11}) — рассматриваются теорией переходного состояния.

Теоретически можно показать, что теория бинарных соударений применима к бимолекулярным реакциям в растворе при выполнении следующих условий:

1) Размеры и форма молекул растворенного вещества не сильно отличаются от размеров и формы молекул растворителя.

2) Силы специфических взаимодействий между ними отсутствуют; раствор близок к идеальному, причем молекулы растворителя не входят в состав переходного состояния.

3) Скорость реакции (в отсутствие идеального смещения) не слишком велика, и диффузия не является лимитирующей стадией процесса.

Так как при изучении кинетики реакций в растворах концентрацию удобнее выражать в молях на литр, газокинетиче-

ское выражение константы скорости (VIII. 9.4) преобразуют к виду:

$$k = P \frac{N}{1000} \sigma_{AB}^2 \left\{ 8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right\} e^{-E/RT}, \quad (\text{VIII. 13.1})$$

где P — вероятность реакции при соударении с энергией, большей или равной E .

Необходимо учитывать следующее отличие реакций в растворах от реакций в газовой фазе: кроме столкновений молекул реагирующих веществ между собой, происходят их столкновения с молекулами растворителя, причем последних во много раз больше, чем первых. Следовательно, во столько же раз быстрее идут процессы активации и дезактивации молекул растворенных реагирующих веществ. Поэтому максвелл-болцмановское равновесие в растворах значительно более устойчиво, чем в газовой фазе. В соответствии с этим уравнение Аррениуса справедливо и для реакции в растворах. Поэтому, если одна и та же реакция осуществляется и в газовой фазе, и в жидком растворе, скорости их обычно не сильно различаются.

▼ Согласно теории активированного комплекса

$$k_{\text{газ}} = \kappa \frac{k_B T}{h} K_{\text{газ}}^* = \kappa \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{c_{AB^*}}{c_A c_B} \quad (\text{VIII. 13.2})$$

В жидких растворах, как правило, наблюдаются отклонения от идеальности. Поэтому

$$K_{\text{раств}}^* = \frac{c_{AB^*}}{c_A c_B} \cdot \frac{\gamma_{AB^*}}{\gamma_A \gamma_B}, \quad (\text{VIII. 13.3})$$

где γ_{AB^*} , γ_A , γ_B — соответствующие коэффициенты активности. Можно показать, что константы скорости одной и той же реакции $A + B \rightarrow AB^*$ в газе ($k_{\text{газ}}$) и в растворе ($k_{\text{раств}}$) связаны уравнением, называемым уравнением Бренстеда — Бьерума:

$$k_{\text{раств}} = k_{\text{газ}} (\gamma_A \gamma_B / \gamma_{AB^*}) \quad (\text{VIII. 13.4})$$

Поэтому нестационарное течение реакций в растворах весьма редко. ▲

Константы скорости мономолекулярных реакций в растворах в различных растворителях сравнительно мало различаются между собой и мало отличаются от значения константы в газовой фазе. Так, например, константы скорости для реакции мономолекулярного распада N_2O_5 в газовой фазе и в ряде различных растворителей отличаются друг от друга не более чем в два раза.

Кроме очень быстрых реакций (стерический фактор порядка $10^5 - 10^6$), существуют также и очень медленные (по сравнению с теорией бинарных соударений). Такие реакции осо-

бенно часты среди реакций в растворах. В качестве примеров медленных реакций можно назвать:

1) газовая фаза: $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{COOH}$; $P \approx 10^{-6}$;

2) реакции Меньшуткина — взаимодействие в бензольном растворе алкиламинов с галоидалкилами, для которых P достигает $10^{-8} - 10^{-11}$, например: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$; $P \approx 5 \cdot 10^{-10}$.

Одно лишь предположение о необходимости строгой взаимной пространственной ориентации реагирующих молекул при соударении не может объяснить столь огромные отличия P от единицы. Существование таких реакций объясняется в рамках теории переходного состояния большим значением абсолютной величины отрицательной энтропии активации, порождаемой строгими требованиями не только к геометрической конфигурации, но и к координации движений по связям в активированном комплексе.

Сольватация растворенных реагирующих веществ также сильно влияет на скорости реакции в растворах, так как кажущаяся энергия активации (теплота активации) E при сольватации меняется.

▼ В случае растворов сильных электролитов, как было показано в главе VI, коэффициенты активности, входящие в уравнение Бренстеда — Бьеррума, определяются прежде всего ионной силой раствора и диэлектрической проницаемостью. Поэтому эти факторы влияют на константы скорости реакций. Расчет показывает, что при взаимодействии ионов одного знака логарифм константы скорости реакции линейно растет, а при взаимодействии ионов разного знака падает с ионной силой раствора. В случае реакции нейтральной молекулы с ионом сама константа скорости (а не ее логарифм) оказывается линейной функцией ионной силы. Изложенные соотношения хорошо подтверждаются обширным экспериментальным материалом. Изменение константы скорости реакции под влиянием изменений ионной силы называется первичным солевым эффектом.

При значительных ионных силах может происходить изменение коэффициента активности также и нейтральных молекул, что может соответственно отразиться на величине константы скорости реакции. Для растворов слабых электролитов влияние ионной силы на скорость реакции вследствие изменения степени диссоциации реагирующих веществ и связанного с этим изменения концентрации участвующих в реакции ионов называется вторичным солевым эффектом.

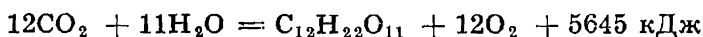
Влияние диэлектрической проницаемости среды на скорость реакции прослеживается на примерах течения одной и той же реакции в различных растворителях. Диэлектрическая проницаемость входит в величину энергии взаимодействия ионов и в зависимости от типа реакции может оказывать влия-

ние на величину энергии активации. Исходя из величины работы сближения взаимодействующих ионов, можно показать, что логарифм константы скорости реакции линейно зависит от обратной величины диэлектрической проницаемости. Рассмотрены так называемые электролитические эффекты иногда рассматривают как проявление катализа. Однако поскольку у них не имеет места воздействие на строение переходного состояния или механизм реакции, то представляется более целесообразным рассматривать их как кинетические эффекты термодинамической (чисто физико-химической) природы. ▲

§ 14. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ И ЦЕПНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Фотохимические реакции протекают под действием видимого или ультрафиолетового света. Поглощение квантов света активирует молекулы, вызывая их диссоциацию на атомы и радикалы или переводя их в возбужденное состояние. Вследствие этого продукты реакции могут накапливаться в концентрациях, превышающих термодинамические равновесные при данной температуре. Скорость фотохимических реакций не зависит или слабо зависит от температуры при условии, что продукты реакции образуются непосредственно из возбужденных частиц, а также если фотохимическая стадия является лимитирующей стадией процесса.

Фотохимические реакции весьма распространены. Достаточно указать на так называемую реакцию фотосинтеза, протекающую в растениях при участии зеленого пигмента — хлорофилла — при поглощении солнечной радиации. Фотосинтез сводится к ассимиляции оксида углерода (IV) с образованием углеводов и выделением кислорода. Это многостадийный процесс, суммарное уравнение которого можно записать в виде



В некоторых процессах энергия возбужденных молекул (атомов, радикалов) может рассеиваться в виде световой. Это светоиспускание носит общее название люминесценции (медленное окисление фосфора или гниющей древесины, свечение светлячков или глубоководных рыб и др.). Поглотившая квант света возбужденная молекула может практически мгновенно (за 10^{-6} — 10^{-8} с) испустить его и дезактивироваться. Такое явление называется флюоресценцией. Однако молекулы некоторых веществ способны также к переходу в метастабильное состояние, не связанное с излучением, имеющее значительно большее среднее время жизни (вплоть до 1 с). Свечение, сопровождающее переход из метастабильного состояния в исходное, называется фосфоресценцией, а способные к нему вещества — фосфорами. Оно может продолжаться несколько секунд после прекращения облучения.

Известны также процессы испускания света электронно-возбужденными продуктами реакции. Такое свечение называется хемилюминесценцией. Примерами его являются свечение пламени реакций окисления водорода, взаимодействия паров натрия с водой и др.

Основные законы фотохимических реакций таковы:

1) Активны (т. е. способны вызывать фотохимическую реакцию) лишь те лучи, которые поглощаются реакционной смесью.

2) Поглощенная в единицу времени световая энергия I , т. е. разность между интенсивностями падающего на среду I_0 и вышедшего из нее света $I_{\text{вых}}$, равна:

$$I = I_0 - I_{\text{вых}} = I_0 (1 - e^{-knI}), \quad (\text{VIII. 14.1})$$

где l — толщина слоя, через который проходит свет, n — число поглощающих молекул в единице объема, а k — так называемый молекулярный коэффициент поглощения.

Уравнение (VIII. 14.1) называется законом Ламберта — Бера.

3) Химическое действие света (количество продукта реакции в единицу времени) пропорционально величине I . Это положение называется законом Вант-Гоффа. Скорость фотохимической реакции $\left(-\frac{dn}{dt}\right)$ равна:

$$-\frac{dn}{dt} = k\frac{I}{h\nu} \quad (\text{VIII. 14.2})$$

4) Четвертый основной закон фотохимии называется принципом фотохимической эквивалентности Эйнштейна. Этот закон гласит, что каждый поглощенный квант активирует одну молекулу. Число квантов, поглощенных в единицу времени, равно $I/h\nu$. Поэтому по принципу эквивалентности Эйнштейна за единицу времени должно было бы активироваться светом и прореагировать $n = \frac{I}{h\nu}$ молекул. Однако фактически число

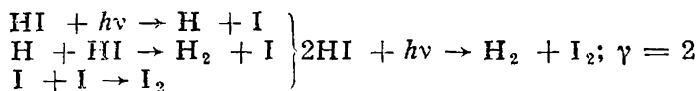
прореагировавших молекул часто отличается от этой величины. Отношение числа прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов γ называется квантовым выходом. Поэтому

$$-\frac{dn}{dt} = \gamma\frac{I}{h\nu} = \frac{\gamma}{h\nu} I_0 (1 - e^{-knI}) \quad (\text{VIII. 14.3})$$

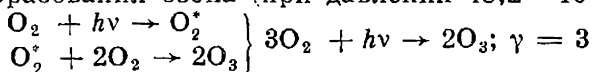
Выражение (VIII. 14.3) является основным уравнением фотохимической кинетики.

Квантовый выход может быть больше, меньше или равен единице, что не является нарушением принципа эквивалентности. Отклонение вызывается тем, что фотохимическое возбуждение может быть только одной из стадий сложного многостадийного процесса. В числе последующих стадий могут быть, в частности, процессы дезактивации. Первичные процессы всегда подчиняются принципу эквивалентности.

Рассмотрим несколько примеров фотохимических реакций. Образование бромциклогексана, пероксида водорода, нитрометана и др. происходит в одну стадию, и поэтому для них $\gamma = 1$. При разложении аммиака, иодистого метила, ацетона и др. между первичным процессом фотохимического активирования и процессом распада возбужденной молекулы проходит некоторое время, за которое некоторая часть возбужденных молекул успевает дезактивироваться, $\gamma < 1$. Распад молекулы HI протекает так:



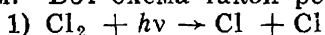
Реакция образования озона (при давлении $48,2 \cdot 10^5$ Па):



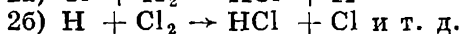
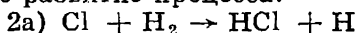
В двух последних случаях $\gamma > 1$.

Сенсибилизированными первичными реакциями называют такие, при которых участвуют не те молекулы, которые поглотили квант, а соседние с ними, сами по себе не чувствительные к данной частоте света. Они получают энергию от активированных молекул при соударениях с ними. Так происходит диссоциация водорода в присутствии паров ртути при облучении ультрафиолетовым светом. Резонансная линия ртути 253,67 нм служит каналом передачи энергии.

Существуют реакции (например, взаимодействие хлора с водородом), в которых квантовый выход может стремиться к бесконечности, в результате чего реакция протекает со взрывом. Вот схема такой реакции:



Эта реакция называется стадией зарождения цепи. Атомы хлора играют роль активных частиц, порождающих дальнейшее развитие процесса:

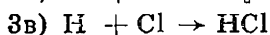
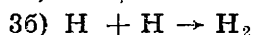
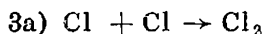


Образуется непрерывная цепь реакций. Процесс течет по так называемому цепному механизму, используя для накопления энергии активации энергию самой реакции, т. е. этот процесс не стационарен по отношению к максвелл-больцмановскому распределению. Последовательность реакций 2а, 2б, ... называется стадией развития цепи.

Теория цепных реакций создана Н. Н. Семеновым и его школой и С. Н. Гиншельвудом.

Крайне важно отметить, что для цепного механизма совершенно не обязательно, чтобы реакция зарождения цепи была фотохимической. Цепной процесс начинается с появления в реакционной смеси активных частиц (в результате поглощения световой энергии, теплового воздействия, химической индукции от другой реакции и т. д.). Этими частицами могут быть

атомы, радикалы, возбужденные молекулы. Затем наступает стадия развития цепи. Одновременно возможны реакции третьего типа — обрыва цепи:



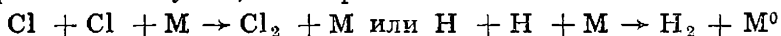
Число элементарных реакций от зарождения цепи до ее обрыва называется длиной цепи и обозначается символом ν . Если w — скорость реакции, выраженная числом молекул, реагирующих в единицу времени в единице объема, m — число активных частиц, образующихся при зарождении цепи (в нашем примере $m = 2$), n_0 — число ежесекундно протекающих элементарных реакций зарождения цепи, то

$$\nu = \frac{w}{mn_0} \quad (\text{VIII. 14.4})$$

Общая схема реакции такова:

нормальные молекулы $\xrightarrow{(1)}$ активные частицы + нормальные молекулы $\xrightarrow{(2)}$ продукты реакции + активные частицы $\xrightarrow{(3)}$ нормальные молекулы

Реакции (3) обрыва цепи не могут непосредственно протекать в объеме реагирующей смеси, так как в этом случае образующаяся нормальная молекула обладала бы столь большой энергией, что она снова диссоциировала бы на атомы (радикалы и т. д.). Поэтому для протекания реакции (3) необходим отвод энергии, возможный или при тройном столкновении с инертной молекулой, или при столкновении со стенкой:

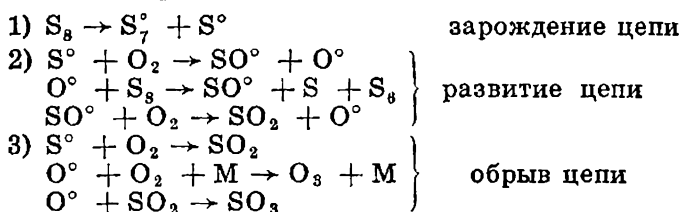


Поэтому в цепных реакциях очень большое значение имеет обрыв цепей на стенках, в результате чего наблюдается зависимость скорости реакции от размеров и формы реакционного сосуда и от материала его стенок, что является одним из характерных признаков цепных реакций. Сходное влияние на скорость цепной реакции оказывают примеси инертных газов.

Резкое влияние на развитие цепных процессов оказывает добавление (или удаление) примесей, способных химически взаимодействовать с активными частицами. Так, окисление СО или H_2 кислородом по цепному механизму прекращается в результате глубокого высушивания смеси. Добавление тетраэтилсвинца к бензовоздушной смеси препятствует детонации (преждевременному воспламенению смеси в цилиндре двигателей внутреннего сгорания) потому, что образующиеся при термической деструкции тетраэтилсвинца метильные радикалы реагируют с активными частицами в цепном процессе окисления и обрывают цепи.

Если в результате одного элементарного акта процесса развития цепи образуется больше одной активной частицы, то та-

кой процесс называется разветвленным цепным процессом. Скорость его возрастает лавинообразно до исчерпания исходного вещества. Рассмотренный выше цепной процесс образования HCl был примером неразветвленного цепного процесса. Примерами разветвленных цепных реакций являются процессы окисления серы, водорода, углеводородов и др. Так, окисление серы в газовой фазе можно представить следующей схемой (символами A° и M обозначены соответственно активные частицы и инертные молекулы):



Примером разветвленного цепного процесса служит также ядерный взрыв плутония или изотопа урана 235. Деление этих ядер происходит в результате столкновений ядра с нейтроном, но при этом делении образуется более одного нейтрона.

Обозначим через δ вероятность разветвления цепи, а через β — вероятность ее обрыва. Если время жизни звена цепи (т. е. время между двумя последовательными звеньями цепи) равно Δt , то число разветвлений $f = \delta / \Delta t$, а число обрывов $g = \beta / \Delta t$. Если далее в единицу времени в единице объема возникает n активных центров, то fn — число разветвлений, а gn — число обрывов цепей в единицу времени в единице объема. Обозначим через n_0 число активных центров, возникающих в результате реакций зарождения цепи. Тогда

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + (f - g)n \quad (\text{VIII. 14.5})$$

Интегрирование этого уравнения дает:

$$n = \frac{n_0}{f - g} [e^{(f-g)t} - 1] \quad (\text{VIII. 14.6})$$

За единицу времени в единице объема реагирует $n / \Delta t$ активных частиц, т. е. скорость реакции $w = n / \Delta t$. Если f хотя бы немного превышает g , то первый член в квадратных скобках в уравнении (VIII.14.6) быстро и неограниченно возрастает и скорость разветвлений цепной реакции экспоненциально растет. Реакция переходит во взрыв. Скорость такой реакции, очевидно, можно представить в форме:

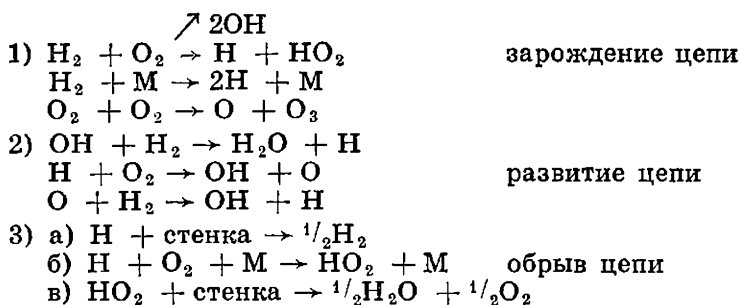
$$w = Ae^{Bt}, \quad (\text{VIII.14.7})$$

где A и B — константы и B пропорционально $(f - g)$.

При очень малых t (в начале процесса) скорость реакции ничтожно мала, что делает ее практически незаметной (нерегистрируемой). Время от начала процесса до момента, когда она

становится заметной, называется периодом индукции. Скорость перехода реакции от периода индукции до экспоненциального нарастания зависит от коэффициента разветвления цепи.

Так как обрыв цепи возможен как в объеме, так и на стенках, то взрыв, завершающий разветвленную цепную газовую реакцию, возможен только в некоторой области давлений, ограниченной и снизу (так называемый нижний предел взрыва), и сверху (верхний предел). Рассмотрим это явление на примере цепного окисления водорода кислородом. Схема этой реакции такова:



Если в реагирующей системе скорость образования активных частиц (w_1) больше скорости их исчезновения (w_2), то реакция в такой системе самоускоряется и переходит в цепной взрыв. Эти две скорости по-разному зависят от давления, и поэтому не при всех давлениях возможно выполнение условия $w_1 > w_2$. Очевидно, что граница (по давлению) области, где возможен цепной взрыв, определяется соотношением

$$w_1 = w_2 \quad (\text{VIII. 14.8})$$

Скорость зарождения цепи w_1 пропорциональна произведению концентраций $[\text{H}_2][\text{O}_2]$, т. е. пропорциональна квадрату давления p^2 . Скорость обрыва цепей w_2 сама состоит из двух слагаемых: $w_2 = w'_2 + w''_2$, где w'_2 — скорость обрыва на стенке и w''_2 — скорость обрыва в объеме (w''_2). Первое слагаемое, как это следует из уравнения реакций (3а) и (3в) и как будет показано в следующем параграфе (если лимитирующая стадия — это диффузия к стенке), пропорционально первой степени p . Наконец, скорость обрыва цепи в объеме определяется тройным соударением, реакция (3б) поэтому пропорциональна кубу давления p^3 . Подставляя эти зависимости в (VIII.14.8), получим:

$$Bp^2 - Cp - Ap^3 = 0, \text{ или } Ap^3 - Bp + C = 0 \quad (\text{VIII.14.9})$$

Коэффициенты A , B и C не зависят от давления, но, конечно, могут зависеть от температуры.

Уравнение (VIII.14.9) имеет два корня:

$$p_1 = \frac{B}{2A} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4AC}{B}} \right) \text{ и } p_2 = \frac{B}{2A} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4AC}{B}} \right),$$

что соответствует нижнему (p_1) и верхнему (p_2) пределам взрыва. Верхний предел определяется обрывом цепей в объеме; нижний — обрывом цепей на стенке. На рисунке 64 представлена зависимость p от температуры, соответствующая уравнению (VIII.14.9). На этом рисунке видно, что при T ниже некоторого критического значения $T_{кр}$ взрыв невозможен ни при каких давлениях. При $T > T_{кр}$ кривая пределов цепного взрыва имеет две ветви. Нижняя ветвь n соответствует

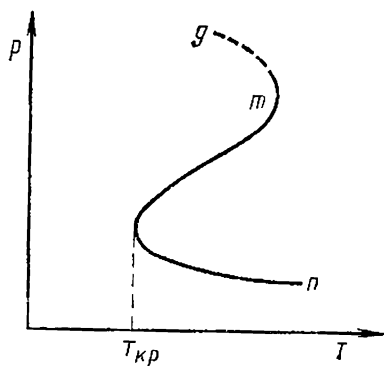


Рис. 64. Пределы цепного взрыва.

нижнему пределу взрыва (для нее характерны малые давления и слабая зависимость от температуры); верхняя ветвь m соответствует верхнему пределу. Третья область (g — пунктир) отвечает тепловому взрыву. Это замечательное предсказание теории цепных реакций экспериментально подтверждено для широкого круга реакций (окисление фосфора, серы, фосфина, сероуглерода, сероводорода, метана, этана и др.).

Для разветвленных цепных реакций характерно, что вычисляемая по уравнению Аррениуса кажущаяся энергия активации возрастает с температурой.

Подытожим характерные особенности цепных реакций:

1. Аномально высокий ($\gamma \gg 1$) квантовый выход (если зарождение цепи — фотохимический процесс).
2. Влияние размеров и формы сосуда, а также материала стенок на скорость процесса.
3. Значительное превышение наблюдаемой скорости реакции над вычисляемой по теории бинарных соударений.
4. Чувствительность скорости реакции к ничтожным следам примесей, прекращающим или вызывающим развитие цепного процесса.

Для разветвленных цепных процессов характерно также:

5. Наличие верхнего и нижнего пределов взрыва.
6. Наличие периода индукции и последующее автоускорение реакции.
7. Возрастание с температурой кажущейся энергии активации.

§ 15. КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Гетерогенными называются реакции, протекающие в гетерогенных, т. е. многофазных, системах, обладающих границами раздела. Гетерогенные реакции, как правило, протекают не во всем объеме системы, а на границе раздела ее фаз. Поэтому

особую важность приобретают здесь транспортные стадии процесса, стадии подвода исходных веществ к зоне реакции и отвода от нее продуктов реакции. Отсюда вытекает перво-степенная важность роли диффузии в гетерогенных процессах.

Существует три типа гетерогенных процессов:

1) идущие на поверхности раздела взаимодействующих фаз — растворение солей, металлов в кислотах; поглощение оксида углерода (IV) твердой щелочью и т. д. Схематически они могут быть обозначены как «тв + ж», «тв + газ»;

2) протекающие только в объеме одной из фаз в результате диффузии в нее реагирующего компонента из другой фазы. Сюда относятся реакции «ж + ж», окисление металлов, раство-ров;

3) протекающие на поверхности образующейся твердой фазы (или на поверхности раздела новой и исходной фаз) — реакции двух твердых тел, превращения типа «тв + газ = тв» (восстановление, окисление), полиморфные превращения ($\text{Sn}_{\text{белое}} \rightarrow \text{Sn}_{\text{серое}}$) — твердофазные процессы.

Следует различать: а) установившийся стационарный про-цесс, при котором количество вещества, подводимого диффузией в единицу времени, равно количеству реагирующего вещества, т. е. скорость реакции и скорость диффузии равны (сколько веществ подводится, столько и реагирует). При этом не проис-ходит изменения распределения концентраций и их градиентов, они остаются постоянными; б) неустановившийся, нестацио-нарный процесс, при котором скорость диффузии не равна ско-рости реакции, происходит постадийное накопление (или рас-ходование) вещества и распределение концентраций и их гра-диентов по стадиям процесса изменяется.

В зависимости от того, какая стадия (диффузия, собственно реакция) оказывается лимитирующей, определяющей общую скорость процесса, говорят, что реакция протекает в кинетиче-ской или в диффузионной области. Лимитирующей стадией, «узким местом процесса», является стадия с наименьшей кон-стантой скорости.

Для сопоставления с величиной константы скорости реакции пользуются величиной константы скорости диффузии β , рав-ной коэффициенту диффузии (D), отнесенному к толщине диф-фузионного слоя (δ): $\beta = D / \delta$. Если лимитирующей стадией является диффузия и константа скорости диффузии β меньше константы скорости реакции k , то имеет место диффузионная область. Если же процесс протекает в кинетической области, то $k < \beta$ и скорость процесса описывается неискаженными кинетическими уравнениями с истинными порядками реакции и энергией активации. Действующей концентрацией (действую-щей массой) будет концентрация реагирующих веществ не в объеме гомогенной фазы (тем более не в объеме всей системы), а лишь в области протекания реакции, т. е. на границе раздела фаз.

Отличительными признаками диффузионной области (диффузионного торможения) являются:

1) влияние интенсивности перемешивания системы на скорость процесса. Наглядный пример — увеличение скорости растворения при перемешивании, увеличение силы тока (общий подъем полярографической кривой) при полярографическом измерении под влиянием перемешивания;

2) уменьшение кажущейся энергии активации от значений, характерных для химических реакций, до значений, характерных для диффузии (до ~ 30 кДж/моль), и уменьшение температурного коэффициента (при ~ 300 К до $1,1 \div 1,5$);

3) так как скорости диффузии разных веществ различаются приблизительно лишь как корни из их молекулярных масс, то все реакции в диффузионной области текут с близкими скоростями, различающимися между собой лишь как квадратные корни из относительных молекулярных масс диффундирующих компонентов реакции.

В случае соизмеримости величин β и k процесс течет в так называемой переходной (или смешанной) области, и скорость его также, хотя и менее резко, подвержена влиянию диффузии.

Вследствие того что энергия активации реакции обычно больше кажущейся энергии активации диффузии, то с повышением температуры константа скорости растет быстрее, чем коэффициент диффузии, и процессы с ростом температуры переходят в диффузионную область. С понижением же температуры процессы переходят в кинетическую область. При постоянной температуре преодолению диффузионного торможения и переходу процесса в кинетическую область способствует улучшение массообмена с поверхностью, осуществляемое посредством интенсификации движения жидкости (газа) относительно поверхности твердого тела. Энергичное перемешивание жидкости, как и сильное повышение линейной скорости газа в шихте, также может вывести процесс из диффузионной и смешанной областей в кинетическую.

Рассмотрим кинетику реакции раствора (газа) на твердой поверхности, когда определяющей стадией является диффузия и процесс протекает стационарно. Если в объеме (далеко от стенки) концентрация равна c_0 , а около самой поверхности — c_n , то этот перепад концентрации осуществляется в некотором пристенном слое толщиной δ , называемым диффузионным слоем. При этом скорость диффузии v_d , т. е. количество вещества, подводимого в единицу времени к стенке площадью S , согласно первому закону Фика равна;

$$v_d = DS \frac{c_0 - c_n}{\delta}, \quad (\text{VIII.15.1})$$

где D — коэффициент диффузии.

Если за время dt из объема раствора V через диффузионный слой пройдет dn вещества, то изменение концентрации в

растворе будет равно: $dc = dn / V$. Скорость реакции $v_{\text{эксн}}$, экспериментально определяемая по убыли концентрации вещества в растворе, будет равна:

$$v_{\text{эксн}} = -\frac{dc_0}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{dm}{dt} = \frac{v_d}{V} \quad (\text{VIII.15.2})$$

Для практически необратимых процессов (разряд ионов, восстановление оксидов водородом и т. д.) $c_n = 0$ (точнее, $c_n \ll c_0$), поэтому

$$v_{\text{эксн}} = \frac{DS}{V\delta} c_0 \quad (\text{VIII.15.3})$$

Из уравнения (VIII.15.3) вытекает, что гетерогенные химические процессы в диффузионной области всегда протекают по первому порядку независимо от истинных кинетических закономерностей реакции. Следовательно, экспериментально определяемая константа скорости реакции первого порядка будет равна:

$$k_{\text{эксн}} = v_{\text{эксн}} \cdot \frac{S}{V\delta} \quad (\text{VIII.15.4})$$

Отсюда следует, что кинетические закономерности химических реакций можно изучать, только освободив их от маскирующего влияния диффузии, т. е. переведя процесс в кинетическую область.

Уравнение (VIII.15.4) объясняет причину повышения скорости реакции в диффузионной области в результате интенсификации перемешивания жидкости или увеличения линейной скорости газового потока. Этой причиной является уменьшение толщины диффузионного слоя δ под действием сил трения. Толщина диффузионного слоя (зоны градиента концентрации) довольно велика. Она составляет в жидкостях 0,01 ÷ 0,05 мм и уменьшается с перемешиванием.

Для кинетики растворения уравнение (VIII.15.4) приводит к

$$v = \frac{dc}{dt} = kS(c_{\text{нас}} - c_0), \quad (\text{VIII.15.5})$$

где $c_{\text{нас}}$ — концентрация равновесного насыщенного раствора.

В этом случае пристенный слой жидкости представляет собой насыщенный раствор и диффузионный поток течет от стенки в раствор.

Примеры процессов, экспериментально наблюдаемые скорости которых определяются скоростью стационарного диффузионного потока, многочисленны. Это, например, растворение в воде бензойной кислоты, хлорида свинца, ацетата серебра и многих иных кристаллических веществ; растворение в кислотах ряда металлов — магния, марганца, а также мрамора, оксида магния; взаимодействие иода из водного раствора KI

с металлической ртутью, кадмием, цинком, медью, серебром; поляризация при электролизе, горение угля при температуре выше 700 °С и т. д.

Если k и β соизмеримы, т. е. если процесс осуществляется в переходной (между кинетической и диффузионной) области, также можно найти выражение для экспериментально определяемой величины $\frac{dc_0}{dt}$. Пусть процесс протекает стационарно.

В этом случае диффузионный поток вещества к поверхности равен скорости реакции. Тогда, если истинный порядок реакции на поверхности является первым,

$$\frac{D}{\delta}(c_0 - c_n) = \beta \Delta c = w = kc_n \quad (\text{VIII.15.6})$$

Из (VIII.15.6) следует, что

$$c_n = \frac{\beta c_0}{k + \beta} \quad (\text{VIII.15.7})$$

Найдем теперь $\frac{dc_0}{dt}$:

$$-\frac{dc_0}{dt} = \beta \left(c_0 - \frac{\beta c_0}{k + \beta} \right) = \frac{k\beta}{k + \beta} c_0 \quad (\text{VIII.15.8})$$

Величина $\frac{k\beta}{k + \beta}$ — экспериментально определяемая константа скорости процесса $k_{\text{эксп}}$:

$$k_{\text{эксп}} = \frac{k\beta}{k + \beta} \quad (\text{VIII.15.9})$$

Отсюда следует классическая форма кинетического уравнения для переходной области:

$$\frac{1}{k_{\text{эксп}}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\beta} \quad (\text{VIII.15.10})$$

Если рассматривать величины $1/\beta$ и $1/k$ как сопротивления стадий диффузии и собственно реакции, то уравнение (VIII.15.10) представляет собой общий закон сопротивления сложного процесса, состоящего из двух последовательных стадий: суммарное сопротивление $\left(\frac{1}{k_{\text{эксп}}} \right)$ равно сумме сопротивлений его стадий — в данном случае диффузионной и кинетической стадий.

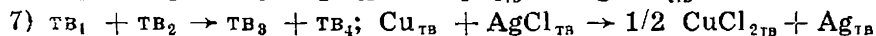
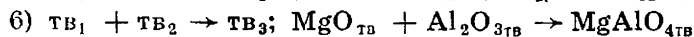
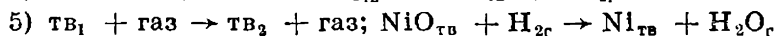
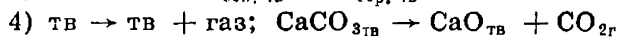
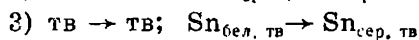
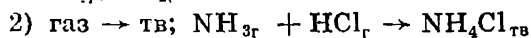
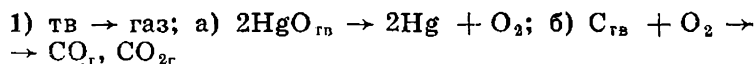
§ 16. КИНЕТИКА ТОПОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Особое место среди гетерогенных химических процессов занимают топохимические (или твердофазные процессы), участниками которых являются твердые тела. Топохимические превращения обычно сопровождаются чисто физическими процессами, как, например, фазовые переходы (сублимация и конденсация, плавление и затвердевание, кристаллизация и амор-

физация, аллотропические превращения), диффузионные процессы, спекание дисперсных и пористых твердых тел. Поэтому, при изучении их механизма и кинетики приходится сталкиваться с закономерностями упомянутых явлений.

На основании правила фаз можно показать, что топохимическое превращение $A_{тв} \rightarrow B_{тв}$ происходит только на границе раздела исходной и конечной твердых фаз. С этим связано и происхождение термина «топохимические», подчеркивающего, что твердофазная реакция протекает не во всем объеме системы, а лишь в определенном ее месте (греч. τοπῶσ) — на границе раздела фаз. Таким образом, скорость топохимической реакции пропорциональна величине поверхности раздела фаз, а сама возможность ее развития определяется наличием в системе зародышевых центров образования новой фазы. Это связано с необходимостью локального повышения энергии Гиббса, возникновения зародышей образования новой твердой фазы. Так как химический потенциал твердого тела (в отличие от газов и растворов) не зависит от концентрации, то при $\mu_{нач} > \mu_{кон}$ реакция идет до конца, до полного превращения $A_{тв}$ в $B_{тв}$.

Примерами разнообразия топохимических реакций могут служить:



Вполне понятно, что среди приведенных примеров лишь в (1) не требуется зародышевых центров новой фазы и реакция будет начинаться в дефектных местах поверхности исходного твердого оксида ртути. Зародышевые центры могут существовать на поверхности исходного твердого тела к началу процесса, но могут и возникать в процессе реакции.

Как всякий гетерогенный процесс, топохимические процессы стадийны, и кинетика их протекания определяется закономерностями лимитирующей (определяющей) стадии, каковой в зависимости от условий процесса могут являться:

1) диффузионный подвод реагирующих веществ к зоне реакции (границе раздела твердых фаз) и отвод от нее продуктов реакции;

2) собственно химическая реакция на границе раздела (поверхности), т. е. непосредственно процесс роста частиц продукта (новой фазы);

3) образование зародышевых центров новой фазы.

Особенности процесса в первом случае (лимитирующая стадия — диффузия) рассмотрены в предыдущем параграфе. Отметим здесь только имеющий большое практическое значение, широко распространенный случай торможения топохимического процесса диффузией сквозь нарастающий слой продуктов реакции. Примерами являются коррозия (окисление) металлов (железа, алюминия и др.), выгорание высокозольного кокса, окислительная регенерация алюмосиликатного катализатора крекинга (выжигание из него коксоподобных отложений), получение пористого стекла выщелачиванием в кислоте натриевоборосиликатного стекла, образование кремнеземных пленок на поверхности силикатных стекол и т. п. В случае постоянства пористой структуры образующегося пористого слоя величина эффективного коэффициента диффузии D^* остается неизменной. По мере нарастания толщины пористого слоя (h) пропорционально ей увеличивается диффузионное сопротивление и падает скорость процесса. При не слишком больших толщинах пористого слоя (h) и не чрезмерно малых величинах эффективного коэффициента диффузии (D^*) обычно устанавливается квазистационарный режим процесса, характеризующийся линейностью градиента концентрации и подчинением в каждый данный момент первому закону Фика, что приводит к так называемому параболическому закону (второму закону Таммана):

$$w = \frac{dh}{dt} = MD^* \frac{c_0}{h}, \quad (\text{VIII.16.1})$$

откуда

$$h^2 = 2MD^*c_0t = At, \text{ или } h = A'\sqrt{t}, \quad (\text{VIII.16.2})$$

где w — скорость процесса; M — стехиометрический коэффициент, численно равный количеству диффундирующего вещества, необходимому для превращения 1 см^3 исходного твердого тела в конечный пористый продукт; c_0 — объемная концентрация; $\frac{c_0}{h}$ — градиент концентрации диффундирующего вещества в пористом слое, $A = 2MD^*c_0$, $A' = \sqrt{A}$. Прореагировавшее количество исходного твердого тела и толщина слоя продуктов нарастают с корнем из времени, а скорость процесса падает с толщиной пористого слоя, или с корнем из времени процесса.

При протекании процесса в кинетической области (когда константа скорости диффузионного подвода превышает константу скорости химической реакции) определяющей (лимитирующей) стадией процесса оказывается собственно химическая стадия, например рост частиц новой фазы — твердого продукта реакции. По определению константа скорости топохимической реакции численно равна скорости реакции (количе-

ству вещества, реагирующего в единицу времени) на единицу поверхности раздела при концентрации реагирующих веществ (в газе, растворе), равной единице. Поэтому скорость топохимической реакции на единице поверхности в кинетической области при постоянстве температуры и концентрации реагирующих веществ будет постоянной, а количество прореагировавшего вещества — пропорционально времени. В этом случае скорость перемещения границы раздела исходной и конечной фаз: $\lambda = dl / dt$, т. е. скорость увеличения толщины слоя продуктов $\left(\frac{dh}{dt}\right)$, постоянна. Процессы этого типа весьма распространены и играют важную роль в технике. Типичными примерами являются восстановление оксидов ряда металлов (железо, медь, никель и др.) водородом, эффективный коэффициент диффузии которого в образующихся рыхлых слоях дисперсного металла при не слишком больших температурах намного превосходит константу скорости химической реакции. Такая зависимость количества прореагировавшего вещества от времени характерна для тех случаев, когда величина поверхности раздела фаз не меняется со временем. Если же исходная твердая фаза представляет собой отдельные зерна, то при росте этих зерен в процессе реакции поверхность будет расти пропорционально квадрату времени, а следовательно, количество прореагировавшего вещества пропорционально кубу времени. Эта простая зависимость предполагает, что количество растущих центров в течение процесса неизменно. Если же в ходе процесса образуются новые центры роста, то их число должно быть пропорционально поверхности, т. е. квадрату времени. Поэтому уравнение для суммарной скорости процесса примет форму:

$$w = A_1 t^2 + A_2 t^3 \quad (\text{VIII.16.3})$$

▼ В 1937 г. А. Н. Колмогоров дал статистический вывод уравнения кинетики топохимических процессов, в которых лимитирующая стадия — это рост новой фазы вокруг зародышевых центров. Уравнение Колмогорова имеет вид:

$$v(t) = 1 - e^{-n_0 \frac{4}{3} \pi (\lambda E)^3 - \frac{\alpha \pi}{3 \lambda} (\lambda t)^4}, \quad (\text{VIII.16.4})$$

где v — объемная доля прореагировавшей фазы.

Так как при малых x $e^{-x} \approx 1 - x$, то

$$v(t) \approx n_0 \frac{4}{3} \pi \lambda^3 t^3 + \frac{\alpha \pi}{3} \lambda^3 t^4 \quad (\text{VIII.16.5})$$

Принимая во внимание, что скорость процесса w равна $\frac{dv(t)}{dt}$, окончательно имеем:

$$w = A_1 t^2 + A_2 t^3,$$

т. е. уравнение (VIII.16.3).

Вывод из строя растущих центров вызывает уменьшение скорости процесса и подчинение ее уравнению:

$$w = A_2 t^3 - A_3 t^4, \quad (\text{VIII.16.6})$$

где A_3 — постоянная, включающая вероятность вывода из строя растущих центров.

Можно показать, что при всех обстоятельствах скорость топохимических процессов, лимитирующихся стадией роста, проходит через максимум, кинетические кривые имеют автокаталитический вид.

Случай, когда процессы лимитируются скоростью образования зародышевых центров новой фазы, является наиболее сложным в кинетике топохимических процессов. Для построения зародышевого центра — начального кристаллика новой фазы — необходимо преодолеть энтропийные препятствия для упорядочения некоторого числа атомов, минимально необходимого для образования устойчивого кристаллика, способного к дальнейшему росту. Необходимо также затратить значительную энергию, связанную с весьма значительной поверхностной энергией кристалликов столь малых, что практически все составляющие их атомы являются поверхностными. Источником этой необходимой избыточной энергии является энергия отклонения системы от термодинамически равновесных значений при данной температуре — так называемая энергия пересыщения. Работа образования объемного зародыша новой фазы равна:

$$E = \frac{16\pi\sigma^3 v_m^3}{3R^2 T^2 \left(\ln \frac{p_r}{p_0}\right)^2}, \quad (\text{VIII.16.7})$$

где σ — поверхностная энергия, v_m — молярный объем, p_r — давление пара над частицей радиуса r , p_0 — давление пара над плоской поверхностью фазы. ▲

В заключение надо отметить, что для кинетики топохимических процессов, лимитируемых образованием зародышей конечной твердой фазы, характерна не аррениусовская, а более резкая зависимость скорости процесса от температуры и отличная от вант-гоффовской зависимость ее от концентрации реагирующих веществ, влияющей на скорость процесса не только по механизму закона действия масс, но и через пересыщение реакций, т. е. через отклонение системы от состояния термодинамического равновесия. Общей чертой топохимических процессов, не лимитирующихся диффузией, является их автокаталитический характер и прохождение скорости процесса через максимум, а также пропорциональность скорости реакции текущей величине поверхности раздела исходной и конечной твердых фаз.

Глава IX. КАТАЛИЗ

§ 1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Явление катализа впервые наблюдал в 702 г. араб Абу Муса Джариб на примере получения эфира из спирта в присутствии серной кислоты. Прошло свыше тысячелетия, и, пережив стадию алхимических поисков философского камня, в конце XVIII — начале XIX в. химическая наука обратилась к систематическому исследованию катализа как явления ускорения химической реакции веществом, не принимающим в ней видимого участия, не входящим в состав ее продуктов и остающимся после нее химически неизменным. В 1871 г. Пармантье открыл осахаривание крахмала кислотами, исследовавшееся далее И. Доберейнером и в 1812 г. К. С. Кирхгофом. В 1796 г. была открыта дегидрогенизация спирта на металлах, а в 1797 г. — дегидратация спирта на глинах, на основе которой более столетия спустя С. В. Лебедев получил первый в мире синтетический каучук. Дж. Пристли наблюдал каталитическое окисление водорода и дегидрирование спирта, а Л. Теннар в 1810—1825 гг. осуществил разложение аммиака и пероксида водорода на металлах. Г. Дэви и Н. Доберейнер открыли переходящее в горение окисление водорода на губчатой платине («огниво Доберейнера») и саморазогрев (до красного каления) металлов в смеси воздуха с горючими газами, положив начало гетерогенному окислительному катализу. В 1825 г. М. Фарадей осуществил синтез аммиака из элементов. В попытках теоретического осмысления накапливающихся фактов И. Берцелиус сформулировал идеалистическое представление о «каталитической силе», лежащей в основе явлений катализа. Э. Митчерлих ввел представление о «контактном действии». Ю. Либих развивал механические представления о расщеплении реагирующих молекул на острых пиках поверхности катализатора.

Завершением этого начального этапа явилось определение В. Оствальда: катализатором является вещество, которое, не участвуя в конечных продуктах реакции, изменяет ее скорость. Это определение представляется ныне несколько расплывчатым, так как под него подходит и химическая индукция, и промежуточные соединения, и солевые эффекты в растворах. Однако оно сыграло свою позитивную роль в становлении науки о катализе как об одном из сложнейших и важнейших явлений химии. Современные формулировки понятий «катализ», «катализатор» базируются на представлениях о протекании химических реакций через образование переходного состояния (активированного комплекса). С этой точки зрения катализатором называется вещество, изменяющее скорость химической реакции посредством вхождения в состав активированного комплекса (что облегчает его образование), но не входящее в состав продуктов реакции. Важнейшей термодинамической закономерностью

явлений катализа является то, что катализатор не влияет на положение равновесия катализируемой реакции. Отсюда следует, что в условиях равновесия катализатор в равной степени ускоряет как прямую, так и обратную реакцию и обеспечивает более быстрое достижение равновесия.

К концу XIX в. катализ занял важное место в химической промышленности (синтез серной кислоты, окисление аммиака, синтез анилина, гидрирование жиров, угля, тяжелых жидких углеводородов и т. д.), а в XX в. стал ее основой. Сюда относятся синтез Э. Фишером углеводородов из оксида углерода (II) и водорода, синтез аммиака Ф. Габером, бурное развитие нефтехимических процессов (каталитический крекинг, облагораживание бензинов, изомеризация и окисление углеводородов, гидратация этилена — синтез спирта, получение синтетических каучуков, полимеризационные процессы и т. д.). Осуществляемые в основном на твердых катализаторах, каталитические процессы обеспечивают в настоящее время получение около 90% всей продукции химической и нефтехимической промышленности.

Под неизменяемостью катализатора следует понимать лишь неизменность его химической природы, т. е. неизменность состава. Физическое же его состояние (например, дисперсность) может сильно изменяться в течение реакции, поскольку поверхностные атомы, участвуя в переходном состоянии, могут отрываться от кристаллической решетки. Так, оксид марганца (IV), катализирующий распад пероксида водорода, превращается в мелкий порошок. Платиновые сетки, на которых аммиак окисляется в оксиды азота, разрушаются, превращаются в мельчайшую пыль. Дисперсность многих катализаторов падает, их удельная поверхность уменьшается, что приводит к падению их каталитической активности («старение» катализаторов).

Важная особенность катализаторов вести реакцию в одном определенном направлении называется селективностью или избирательностью их действия. Ускорение реакции называется положительным катализом или просто катализом. Замедление реакции называется отрицательным катализом или ингибированием реакций.

Общей основой каталитического действия является: 1) снижение энергетических барьеров и облегчение построения переходного состояния, т. е. влияние на тонкий механизм и энергетику процесса, приводящее к снижению энергии активации; 2) снижение энтропии активации в результате повышения вероятности переходного состояния вследствие оптимизации пространственной его конфигурации и взаимной ориентации входящих в него участников реакции на катализаторе (матричный эффект). Это явление особенно широко распространено в биологических процессах, катализируемых ферментами, а также в катализе на комплексах. Нахождение пути реакции с наименьшей энергией активации, а также поэтапная ее разбивка

на два (или несколько) меньших барьера являются типичными случаями каталитического ускорения реакций. Отсюда проистекает распространенное представление о роли промежуточных соединений в катализе, послужившее первой научной трактовкой его механизма. Каталитическое протекание реакции сопровождается снижением энергии активации как в прямом, так и в обратном направлении. При этом разность энергий активации в обоих направлениях равна тепловому эффекту реакции:

$$E_2 - E_1 = \Delta H \quad (\text{IX.1.1})$$

На энергии активации образования активированного комплекса непосредственно сказываются энергии трансформирующихся при реакции связей. Это проявляется в эмпирическом соотношении, найденном Н. Бренстедом и М. Поляни, получившем название «соотношение линейности», связывающем линейной связью энергию активации E и теплоту химической реакции ΔH :

$$E = E_c \pm \alpha \Delta H; \Delta E = \pm \alpha \Delta H, \quad (\text{IX.1.2})$$

где E и α — постоянные для ряда сходных катализаторов определенной реакции или для ряда сходных реакций на одном и том же катализаторе. Знаки «минус» и «плюс» отвечают экзотермическим и эндотермическим реакциям соответственно.

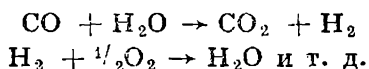
В зависимости от агрегатного состояния катализатора и реакционной среды, включающей в себя субстрат (реагирующее вещество), различают следующие типы катализа: 1) гомогенный, когда и субстрат, и катализатор находятся в одной фазе (газ, жидкость) и система гомогенна; 2) микрогетерогенный, когда и субстрат, и катализатор находятся в одной (обычно жидкой) фазе, но катализатор макромолекулярен, или состоит из частиц коллоидных размеров, не выделяющихся в отдельную фазу. Сюда относится катализ на коллоидных металлах, а также огромной важности раздел биокатализа — ферментативный катализ. Важную роль здесь также играют процессы комплексообразования на макромолекулярном уровне; 3) гетерогенный, когда катализатор и субстрат находятся в разных фазах: обычно катализатор твердый, а реагирующие вещества — газ или жидкость, причем процесс протекает на поверхности катализатора. Это наиболее распространенный и важный для промышленности тип каталитических процессов.

Подобно обычным химическим реакциям, каталитические реакции могут протекать по двум основным механизмам: гомолитическому и гетеролитическому. Реакции, сопровождающиеся разрывом некоторых из существующих и образованием новых электронных пар, называются гомолитическими. Они протекают с образованием (участием) незаряженных частиц — свободных радикалов, обладающих свободными валентностями атомов. Если разрыв двухэлектронной связи идет без раз-

рыва электронной пары посредством перехода обоих электронов на атомную орбиту одного из атомов, т. е. с образованием ионов, то соответствующие процессы называются гетеролитическими. Образованию ионов способствует высокая диэлектрическая проницаемость среды, поэтому обычно ионные механизмы оказываются энергетически выгодными в растворах. Гомолитические реакции облегчаются передачей свободной валентности, разрывом связи. Гетеролитические окислительно-восстановительные реакции связаны с передачей электрона по донорно-акцепторным механизмам. Поэтому различают три основных типа механизма катализа: 1) кислотно-основной (гидролиз, омыление, этерификация, крекинг и др.); 2) связанный с передачей зарядов по электронодонорно-акцепторным механизмам — окислительно-восстановительные процессы на металлических и полупроводниковых катализаторах (гидрирование и дегидрирование, окисление и т. п.); 3) через комплексообразование.

§ 2. ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Катализ в газовой фазе можно попытаться представить как образование промежуточных соединений, распадающихся с образованием продуктов с последующей регенерацией катализатора. Процесс образования промежуточного соединения считается быстрым, достигающим равновесия, а распад его выступает как определяющая стадия реакции. Однако С. Н. Гиншельвуд показал, что таких реакций практически не существует и что в действительности имеют место цепные реакции, в которых роль катализатора играют переносчики, способствующие образованию активных промежуточных соединений. Примером является окисление СО, прекращающееся (как и ряд других окислительных процессов) в результате глубокой осушки смеси $\text{CO} + \text{O}_2$. Реакция $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ протекает при участии воды с промежуточным образованием водорода:



Водород действительно был обнаружен в продуктах этой реакции. В окислении водорода играет важную роль радикал OH — свободный гидроксид-ион, обнаруженный спектроскопически. Таким образом, здесь имеет место не катализ в собственном смысле этого слова (ускорение реакции благодаря вхождению катализатора в активированный комплекс), а ускорение процесса по механизмам сопряженных реакций. Возможны и иные механизмы, например местное активирование. Возможно ускорение реакции переносом энергии с катализатора на субстрат, когда образование связи при присоединении катализатора к сложной молекуле снижает прочность соседних связей и облегчает их разрыв или миграцию. Обычно это фотоката-

лиз, т. е. сенсбилизация («очувствление») связей. Однако это не есть катализ в строгом смысле. Это не ускорение идущей реакции, а принудительное ее осуществление за счет притока энергии Гиббса извне.

Увеличивать скорость реакции может ускорение передачи энергии при столкновениях вследствие увеличения их числа. Так, примесь водорода ускоряет процесс термического распада эфиров вследствие большей подвижности молекул водорода и увеличению благодаря этому числа столкновений. Это также выходит за рамки катализа. Может показаться, что случаем газового катализа является получение серной кислоты нитрозным методом. Однако эта реакция течет в жидкой фазе с образованием нитрозилсерной кислоты.

Гораздо большее значение имеет катализ в жидкой фазе, в растворе. Здесь катализаторами служат в большинстве случаев ионы. Поэтому понятно, что первое место занимает ион $H^+(H_3O^+)$ как наиболее мощный деформатор-поляризатор, обладающий максимальной величиной напряженности поля e/r и наибольшей подвижностью в растворе. По этим же причинам мощным катализатором являются и гидроксид-ионы OH^- . С действием этих двух ионов и связан в первую очередь кислотно-основной катализ в растворах. Примерами являются гидролиз сложных эфиров и многочисленные реакции окисления и восстановления в растворах.

По современным представлениям:

1. Катализатор — это вещество, способное переводить реагирующее вещество в реакционноспособное состояние, представляющее собой неустойчивый активный комплекс.

2. Первая стадия процесса — образование промежуточного соединения — является обратимым и относительно быстрым процессом.

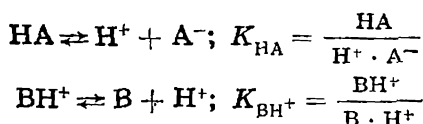
3. Неустойчивый активный комплекс распадается относительно медленно. Этот процесс представляет собой лимитирующую стадию процесса, определяющую общую его скорость. При этом образуются продукты реакции и регенерируется катализатор.

4. Общая скорость процесса пропорциональна концентрации активного комплекса.

Примеры каталитического действия в растворах многочисленны, и многие из них находят практическое применение в аналитической химии, например окисление щавелевой кислоты перманганатом калия; катализатором являются ионы Mn^{2+} в присутствии H_2SO_4 . Механизм гомогенного катализа может включать в себя как молекулярные, так и ионные промежуточные соединения. Снижение энергии активации вызывается уменьшением энергии связи соседних атомов при взаимодействии с катализатором, что облегчает разрыв связей соседних атомов и их перегруппировку.

Перейдем к рассмотрению кислотно-основного катализа.

Согласно протолитической теории Бренстеда (см. § 6 главы VI) отношение констант диссоциации сопряженных кислоты K_{HA} и основания K_{BH^+}



называется константой протолитического равновесия:

$$K = K_{\text{HA}} / K_{\text{BH}^+} \quad (\text{IX.2.1})$$

Эти реакции друг от друга изолированно не существуют. Поэтому можно измерить лишь константу K , характеризующую протолитическое равновесие реакции, но нельзя непосредственно измерить K_{HA} и K_{BH^+} .

▼ Если одну из этих констант (например, K_{HA}) условно принять равной единице $K_{\text{HA}} = 1$, т. е. принять, что

$$a_{\text{HA}}/a_{\text{H}^+}a_{\text{A}^-} = 1; a_{\text{HA}} = a_{\text{H}^+}a_{\text{A}^-}; \frac{a_{\text{HA}}}{a_{\text{A}^-}} = a_{\text{H}^+},$$

то

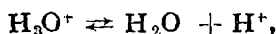
$$\frac{a_{\text{HA}}}{a_{\text{A}^-}} \cdot \frac{\gamma_{\text{B}}}{\gamma_{\text{BH}^+}} = a_{\text{H}^+} \frac{\gamma_{\text{B}}}{\gamma_{\text{BH}^+}} \quad (\text{IX.2.2})$$

Величина $a_{\text{H}^+} \cdot \frac{\gamma_{\text{B}}}{\gamma_{\text{BH}^+}}$ обозначается символом h_0 и называется кислотностью, а ее отрицательный десятичный логарифм — $-\lg h_0$ называется функцией кислотности. Очевидно, что

$$-\ln K = pK = H_0 + \lg \frac{c_{\text{BH}^+}}{c_{\text{B}}}$$

Отношение $c_{\text{BH}^+}/c_{\text{B}}$ характеризует способность основания присоединять протон.

За стандартное вещество обычно принимается вода:



для которой K_{HA} условно принято равным единице. Поэтому для воды и для разбавленных растворов $h_0 = c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ и $H_0 = p\text{H}$. Таким образом,

$$\frac{c_{\text{BH}^+}}{c_{\text{B}}} = Kh_0 \quad (\text{IX.2.3})$$

Поскольку полная концентрация основания c_{B} равна:

$$c_{\text{B}_0} = c_{\text{B}} + c_{\text{BH}^+}, \quad (\text{IX.2.4})$$

то, учитывая (IX.2.3),

$$\frac{c_{\text{BH}^+}}{c_{\text{B}_0}} = \frac{Kh_0}{1 + Kh_0} \quad (\text{IX.2.5}) \text{ A.}$$

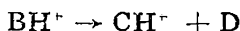
При кислотно-основном катализе между катализатором (кислота или основание) и субстратом протекает протолитическая реакция. Протон переносится от катализатора (кислоты) к субстрату с последующей его депротонизацией. Роль кислоты заключается в создании протонизированных частиц реагирующего вещества. Будучи сильным акцептором электронной пары, протон может вызывать перераспределение энергии и разрывление связей, повышая реакционную способность молекулы субстрата, что проявляется в снижении энергии активации.

▼ Если катализатором служит кислота, то субстрат можно рассматривать как сопряженное с этой кислотой основание. Можно принять, что протонизация субстрата течет быстро и реакция идет только через протонизированные формы молекул. Тогда для простейшей реакции мономолекулярного распада $\text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ будут иметь место следующие стадии:

Быстрая протонизация исходного вещества катализатором:



«Медленная» — лимитирующая — стадия распада протонизированной молекулы:



Скорость реакции в целом определяется скоростью лимитирующей стадии:

$$w = kc_{\text{BH}^+} = k \frac{Kh_0}{1 + Kh_0} \cdot c_{\text{B}_0}, \quad (\text{IX.2.6})$$

где k — константа скорости реакции.

Если $Kh_0 \gg 1$ (т. е. при малой протонизации реагирующего вещества), что характерно для специфики катализа ионами H^+ , то экспериментальная скорость реакции

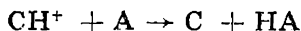
$$w_{\text{эксп}} = kKh_0c_{\text{B}_0}$$

и экспериментальная константа скорости реакции

$$k_{\text{эксп}} = kKh_0 \quad (\text{IX.2.7})$$

Уравнение (IX.2.7) называется уравнением Гаммета. Оно находит широкое подтверждение, например, при разложении муравьиной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты, при гидролизе этилацетата в присутствии HCl и цианамиды в присутствии HNO_3 , сахарозы в присутствии HClO_4 , H_2SO_4 , HCl и HNO_3 разных концентраций (от 0,1 до 7 моль/л) и в ряде других реакций.

Последней стадией процесса является быстро протекающая депротонизация конечного продукта:



Усложнение механизма процесса приводит к известному усложнению уравнений типа (IX.2.6) при сохранении общего их вида. Аналогичные зависимости имеют место и при катализе основаниями.

Помимо каталитического воздействия на скорость реакции, ионы могут вызывать чисто кинетические или термодинамические эффекты (см. § 12 главы VIII). В дуалистической теории Даусона каталитическая активность приписывается всем ионам, молекулам кислоты и воды, и общая скорость реакции выражается как сумма скоростей.

Таким образом, механизм гомогенного катализа в растворах возможен на основе как молекулярных, так и ионных промежуточных соединений. Большое значение имеет комплексообразование в водных и неводных растворах. Снижение энергии активации объясняется тем, что образование связи при взаимодействии с катализатором уменьшает энергии связи соседних атомов, облегчает их разрыв и образование переходного состояния. Кроме того, ориентирующее действие катализатора способствует выполнению требования строгой координации структуры и движений в переходном состоянии, что снижает энтропию активации.

Связь типа соотношения линейности Бренстеда — Поляни имеет место и в явлениях кислотно-основного катализа: в ряду сходных катализаторов данной реакции константа скорости кислотного катализа $k_{\text{НА}}$ и константа кислотности катализатора $K_{\text{НА}}$ (константа ионизации кислоты—катализатора) связаны соотношением

$$\lg k_{\text{НА}} = \lg G_{\text{НА}} + \alpha \lg K_{\text{НА}}, \text{ или } k_{\text{НА}} = G_{\text{НА}} K_{\text{НА}}^\alpha, \quad (\text{IX.2.9})$$

где $G_{\text{НА}}$ и α — коэффициенты, одинаковые для ряда однотипных катализаторов.

Сходное соотношение имеет место и для основного катализа:

$$\lg k_{\text{В}} = \lg G_{\text{В}} + \alpha \lg K_{\text{В}}, \text{ или } k_{\text{В}} = G_{\text{В}} K_{\text{В}}^\alpha \quad (\text{IX.2.10})$$

Соотношение линейности Бренстеда — Поляни (IX.1.2) подтверждается экспериментально как в водных, так и в неводных растворах. ▲

§ 3. МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Каталитическое ускорение реакции в растворе, когда катализатор представляет собой не отдельные атомы, ионы или молекулы, а макромолекулы или частицы коллоидных размеров,

называется микрогетерогенным катализом. Раствор здесь в сущности уже неоднороден, хотя еще и не происходит отделения более конденсированной фазы и не образуется макроскопической границы раздела фаз. Однако фактически частицы коллоидных размеров обладают огромной удельной поверхностью. Поэтому небольшая масса коллоидного катализатора создаст значительную действующую поверхность, обладающую большим числом активных центров, чем обеспечивается огромная каталитически активная «удельная поверхность». Примерами являются коллоидные растворы платины и палладия, непревзойденные по каталитической активности при пониженной температуре, энергично осуществляющие при комнатных температурах распад H_2O_2 , реакции окисления и гидрирования непредельных соединений. Так, коллоидный раствор платины с частицами размером $1 \div 10$ нм, имеющий концентрацию всего лишь 10^{-8} г/л, энергично разлагает H_2O_2 .

Особенно важную роль для живой природы играет ферментативный катализ, где катализаторами являются макромолекулы белкового типа. Их удельная (на 1 моль) активность в 10^3 — 10^4 раз превосходит таковую у лучших обычных неорганических катализаторов. Биокатализ обеспечивает исключительно высокую селективность. В организме человека, например, протекает около 100 000 сложных химических процессов, разделяющихся на элементарные стадии, причем все они протекают с коррелированными скоростями при температуре $\sim 37^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении. Большинство биохимических процессов протекает при участии ферментов, содержащих ионы металлов с легко меняющимися степенями окисления. В бобовых растениях связывание азота протекает при обычных температурах и давлении, а в реакторе синтеза аммиака на активных катализаторах — при температуре 400—500 $^\circ\text{C}$ и давлении 30—80 МПа. Ферменты обеспечивают высокие степени ориентирования реагирующих молекул, что порождает не только высокую селективность, но и повышает вероятность образования переходного состояния, снижает энтропию активизации и резко увеличивает предэкспоненциальный множитель, что и проявляется прежде всего в понижении температуры реакции и в уменьшении энергии активации (ферментативные реакции характеризуются энергиями активации ~ 45 000 Дж/моль).

Особое положение занимает быстро развивающаяся область катализа на комплексных соединениях. До последних лет его наблюдали и использовали в основном в растворах. Такие комплексы, как $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ или $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AlCl}_2$, катализируют полимеризацию этилена в жидкой фазе. На этом основан экономичный крупнотоннажный процесс получения полиэтилена низкого давления. Селективное низкотемпературное гидрирование протекает на родиевых и кобальтовых комплексах. На комплексах палладия и меди этилен окисляет-

ся в ацетальдегид и т. д. Развитие методов закрепления комплексных катализаторов, в том числе ферментов, на носителях (силикагель, пористое стекло, оксид алюминия) обеспечило разработку высокоэффективных каталитических процессов, в которых преимущества твердых катализаторов дополняются достоинствами матричных эффектов биологических и комплексных катализаторов.

§ 4. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Наибольшее значение для химической науки и практики имеет гетерогенный катализ на твердых катализаторах. Теория гетерогенного катализа сложнее теории гомогенного и обычных химических реакций вследствие необходимости учета влияния активной поверхности катализатора. Гетерогенный катализ занимает ведущее положение в современной химической промышленности. С развитием химической науки и техники его роль продолжает возрастать. Становление катализа в XIX в. протекало в основном в области неорганической (основной) химии. Однако в XX в. основной тенденцией явилось бурное развитие катализа в области органической химии, главным образом нефтехимии.

Катализаторы гетерогенного катализа представляют собой твердые тела — металлы, оксиды, сульфиды и иные соединения как в чистом виде, так и в смесях (так называемые смешанные катализаторы). Широко распространено нанесение активной фазы (металл, оксид и т. д.) на носители, обладающие высоко развитой удельной поверхностью (силикагель, оксид алюминия, асбест и т. д.), благодаря чему увеличивается активная действующая поверхность. В последнее время широкое применение в качестве катализаторов, а также и носителей находят природные и в особенности синтетические цеолиты — кристаллические алюмосиликаты с доступной молекулам реагирующих веществ ячеисто-полостной структурой, в которой в состоянии атомно-молекулярной дисперсности размещается активная фаза (металл, оксид). Цеолитные катализаторы высоко активны, термически стойки и находят все более широкое применение.

Во многих случаях активность катализатора увеличивается в результате введения небольших добавок различных веществ. Явление это называется промотированием, а такие добавки — промоторами или активаторами. Встречаются также вещества, которые при контакте с катализатором прочно адсорбируются на его поверхности, зачастую образуют стойкие поверхностные соединения и дезактивируют катализаторы. Их называют каталитическими ядами. Добавки, повышающие термическую устойчивость катализаторов, а также их устойчивость к ядам, называют стабилизаторами. Зачастую ими оказываются

носители. Подавляющее большинство используемых ныне на практике катализаторов представляет собой сложные системы, содержащие различные промоторы и стабилизаторы.

Характерным для гетерогенного катализа (как и для катализа вообще) является значительное понижение энергии активации барьеров на пути реакции, снижение ее энергии активации.

Так, для каталитического распада HI на Pt энергия активации снижается при 600 °C со 184 до 59 кДж/моль; для каталитического окисления SO₂ до SO₃ кислородом при 600 °C энергия активации уменьшается от 252 до 63 кДж/моль и т. д. Расчетные ускорения (отнесенные к 600 °C) достигают 10⁷ ÷ 10¹⁶ раз.

Гетерогенно-каталитические реакции, протекающие на твердых катализаторах, так же как обычные, а также гомогенно-каталитические реакции протекают по двум известным типам механизма: гомолитическому и гетеролитическому. Из-за сложности и разнообразия явлений единой общепринятой теории гетерогенного катализа в настоящее время не существует, но создан целый ряд взаимосвязанных концепций, которые в разной степени отражают основные закономерности гетерогенно-каталитических процессов различных типов, и отдельных теорий, отличающихся исходными посылками и модельными представлениями о механизме явлений.

§ 5. ОБЗОР ТЕОРИЙ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

Еще М. Фарадей высказал предположение, что каталитическое ускорение реакции достигается благодаря «адсорбционному сгущению» — повышению концентрации реагирующих веществ в зоне реакции — адсорбционном слое и увеличению благодаря этому числа столкновений. Однако такая трактовка недостаточна, так как она может объяснить ускорение реакции не более чем в 10² ÷ 10⁴ раз, в то время как, например, реакция N₂ + O₂ ускоряется даже на фарфоре — сравнительно инертном катализаторе — в 10⁷ ÷ 10⁸ раз. Поляни предложил схему адсорбционного механизма каталитического ускорения в результате понижения энергетических барьеров, снижения энергии активации в адсорбционном состоянии, объясняющую ускорение реакции в 10⁷ ÷ 10¹⁶ раз. Длительность взаимного контакта адсорбированных молекул реагирующих веществ, ориентирующее участие катализатора в активном комплексе, разрыхление межмолекулярных связей в адсорбированных молекулах приводят к значительному повышению вероятности перехода в активное состояние и понижению энергии активации реакции, что и порождает столь значительное ускорение реакции. Дополняемая современными представлениями об электронных механизмах катализа схема Поляни не утрачивает своего значения и в настоящее время. Сохраняет определенное значение также и упоминавшаяся теория промежуточных соединений, отчетливо сформулированная в конце XIX — начале XX в. П. Са-

батье, В. Н. Ипатьевым, Н. Д. Зелинским. В качестве начальных фаз механизма процессов гидрирования, синтеза аммиака, окисления и т. д. было принято образование на поверхности металлических катализаторов соответствующих гидридов, нитридов, оксидов, реагировавших и разлагавшихся далее до продуктов реакции с регенерацией катализатора.

Значительная энергия активации одностадийного некаталитического процесса $E_{\text{некат}}$ разбивается при этом на два слагаемых E_1 и E_2 , каждое из которых значительно меньше, чем $E_{\text{некат}}$, что приводит к резкому ускорению в целом. Отсюда вытекал первый научно обоснованный подход к теории подбора катализаторов, которыми согласно этой концепции должны служить вещества, могущие давать химические соединения с реагирующими компонентами реакции (гидриды, нитриды, оксиды и т. п.), нестойкие в условиях процесса, легко образующиеся и легко превращающиеся в конечные продукты с регенерацией катализатора.

Однако попытки обнаружить и выделить эти промежуточные вещества оставались, как правило, безрезультатными. С другой стороны, оказалось, что в подавляющем большинстве случаев в условиях протекания каталитических реакций предполагаемые промежуточные соединения или термодинамически слишком устойчивы и не реакционноспособны, или слишком легко диссоциируют и не могут образоваться. Наконец, было обнаружено, что скорость отдельных химических стадий значительно меньше скорости суммарного каталитического процесса. Ир. Ленгмюром были введены представления о промежуточных поверхностных хемосорбционных соединениях. Учет избыточной энергии активных участков поверхности показал термодинамическую возможность образования и дальнейшего превращения поверхностных промежуточных соединений, например возможность гидрирования поверхностного нитрида железа в аммиак в процессе синтеза аммиака на железных катализаторах. С этими явлениями тесно связана активированная адсорбция (хемосорбция), адсорбция, требующая энергии активации, сопровождающаяся значительными (до 200—400 кДж моль) тепловыми эффектами и приводящая к образованию поверхностных химических соединений. На основании схем с участием поверхностных хемосорбционных соединений были выведены кинетические уравнения ряда процессов, например окисления SO_2 и синтеза аммиака.

Д. И. Менделеев и М. Боденштейн создали теорию «деформационного» катализа, согласно которой ускорение реакции вызывается деформацией реагирующих молекул в поле поверхностных сил при адсорбции. Характер деформации определяется типом кристаллической решетки. Универсальные катализаторы (как, например, платина) могут осуществлять несколько различных типов деформаций. Наиболее ясен физический смысл деформации в случае поляризации на ионах, где напряженность

электрического поля, определяемая величиной отношения заряда иона к его радиусу, очень велика.

Природа снижения энергии активации состоит в том, что ионные взаимодействия не требуют преодоления активационных барьеров. Поэтому в случае поляризованной (т. е. не полностью ионизированной) молекулы и происходит снижение энергии активации. Для деформации адсорбированных молекул роль деформаторов играют элементы с незаполненными внутренними электронными оболочками (от Sc до Cu; от V до Cd; от Hf до Pt; редкоземельные элементы). Их ионы обладают магнитным полем и электронным средством и способны оказывать особенно сильные возмущающе-деформационные действия. Для этих элементов характерно наличие разновалентных состояний из-за возможности перехода электронов с внутренних орбит на внешние и обратно. Именно среди этих элементов и их соединений и встречаются типичные катализаторы: V, Mn, Cr, Fe, Ni, Cu, Pt, Pd и др. Для деформационной теории характерен отказ от стадийных схем с промежуточными химическими и поверхностно-химическими соединениями, одностадийное снижение энергии активации и отказ от представлений о локализации реакции по непосредственно соседней с поверхностью связи адсорбированной молекулы, поскольку поляризация обеспечивает передачу деформации по цепи атомов адсорбированной реагирующей молекулы. Идеи деформационного катализа нашли известное отражение в представлениях о механизме гетеролитических процессов гетерогенного катализа (поляризующее действие «кислых центров» и т. п.).

Весьма распространена и не утрачивает практического значения гипотеза активных мест, т. е. идея о наличии на поверхности катализаторов участков с особыми свойствами, повышенной энергией, носителей каталитической активности. Предполагалось, что это углы, ребра кристаллов, пики на поверхности, выступающие атомы. Однако было обнаружено, что даже огромные по сравнению с отдельными атомами иглы размером 0,8 мкм на поверхности золотого катализатора спекаются при 200 °С, в то время как каталитический распад N_2O на нем протекает при 250—300 °С. В настоящее время считается, что основой стабильных нарушений, искажений кристаллической структуры катализаторов являются не физические, а химические нарушения, примеси. Ими могут служить чужеродные атомы, внедряющиеся в решетку, образующие устойчивые соединения. Иногда активаторами оказываются примеси, являющиеся в больших дозах ядами. Обычно оптимальное содержание промотирующих добавок лежит в области 0,01—1%. Выдвигались также термодинамические представления о природе активных мест как о нарушениях решетки, обладающих избыточной энергией. Завершающим этапом развития этих представлений явилась теория пересыщения, предложенная С. З. Рогинским, представляющая собой термодинамическую

теорию получения активных катализаторов. Основная ее идея заключается в том, что источником избыточной энергии катализатора является пересыщение (отклонение от равновесия) химической реакции приготовления катализатора, ее избыточная гельмгольца энергия ΔA :

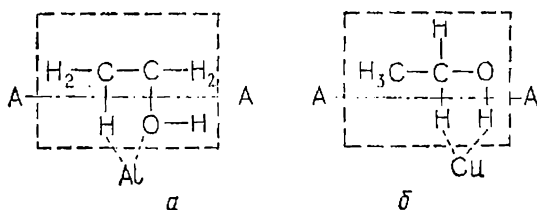
$$\Delta A = -RT \ln \frac{K}{\Pi a_i}, \quad (\text{IX.5.1})$$

где K — константа равновесия при температуре реакции T , а Πa_i — произведение концентраций в фактических условиях реакции. Основным выводом теории пересыщения состоит в том, что для получения активного катализатора следует проводить реакцию его приготовления в условиях максимального отклонения от равновесия (максимального пересыщения). Так, восстановление NiO для получения активного никелевого катализатора следует проводить осушенным водородом при максимальной скорости его продувания для понижения концентрации водяного пара. В случае экзотермических реакций тем выгоднее проводить процесс при возможно более низких температурах. Поэтому при восстановлении NiO наиболее активные контакты получаются при минимальных возможных температурах. Напротив, в случае эндотермических реакций (например, при распаде формиата никеля) активность катализатора в определенной области температур (до начала дезактивации) с температурой растет. Не будучи теорией каталитического процесса, теория пересыщений является термодинамической теорией получения активных катализаторов. Она получила широкое подтверждение в многочисленных примерах процессов гетерогенного катализа, главным образом гомолитического типа, окислительных и восстановительных реакций на металлических и полупроводниковых катализаторах, и использована в ряде промышленных процессов.

Развитием идей теорий промежуточных соединений и деформационного катализа с учетом адсорбционно-химических схем явилась мультиплетная теория А. А. Баландина. Отвлекаясь от неоднородности и энергетики активной поверхности, она исходит из модельных представлений об атомно-молекулярных взаимодействиях адсорбированных молекул и поверхностных атомов кристаллической решетки катализатора. Реагирующая молекула налагается определенной группой атомов (индексная группа) на группу активных атомов поверхности — мультиплет (в зависимости от числа атомов — дуплет, триплет, квадруплет и т. д.). При этом образуется промежуточный, так называемый мультиплетный комплекс. Состав индексной группы определяет перестраивающиеся связи и направление реакции. Он зависит от свойств адсорбирующейся молекулы и атомов поверхности катализатора.

Так, для одной и той же молекулы C_2H_5OH при адсорбции на Al_2O_3 мультиплетная группа показана на нижеприведен-

ной схеме (а), а на меди — на схеме (б). Соответствующие индексные группы обведены пунктиром. Разрыв связей происходит по линиям АА.

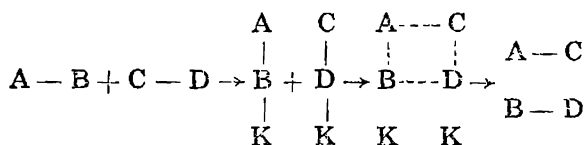


Поэтому на слое алюминия происходит дегидратирование, а на меди — дегидрирование спирта. Таким образом, мультиплетная теория объясняет природу селективности действия различных катализаторов. Рассматривая мультиплетный комплекс как реальное переходное состояние с определенными характеристиками, А. А. Баландин сформулировал и широко развил два принципа теории — принципы структурно-геометрического и энергетического соответствия субстрата и катализатора.

Принцип структурного (геометрического) соответствия требует соответствия межатомных расстояний и углов связей в индексной группе молекулы субстрата и межатомных расстояний в мультиплете на поверхности катализатора. Так, расстояние между атомами водорода в мультиплете гидрирующегося этилена в условиях отсутствия напряжений в связях, а следовательно, и оптимальное расстояние между атомами в мультиплете равно 0,273 нм. У лучших металлических катализаторов гидрирования этилена (Pt, Pd) соответствующие межатомные расстояния на поверхности равны $0,27 \div 0,28$ нм. Для гидрирования бензола (секстетный мультиплет) должны подходить металлы с кубической и гексагональной решетками: Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Ru, Ro, Re, Ni, Co.

Принцип энергетического соответствия состоит в том, чтобы энергия связей в мультиплетном комплексе между атомами исходных веществ (индексная группа) и мультиплета катализатора была близка к энергии межатомных связей в исходных молекулах. Если адсорбционный потенциал (сумма энергий связи атомов реагирующих молекул с атомами мультиплета) будет слишком велик, промежуточный комплекс не будет распадаться и образовывать конечные продукты; произойдет хемосорбционное отравление катализатора. Если же он будет слишком мал, то не будет происходить образование переходного мультиплетного комплекса. На этой основе А. А. Баландин показал, что при подборе активного катализатора эндотермической реакции нужно, чтобы адсорбционный потенциал катализатора q приближался к половине энергии реагирующих связей $s.2$

(т. е. к среднему из энергий Q разрываемых и вновь возникающих связей). Для реакции типа $A - B + C - D$:



$s = Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD}$; $q = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}$, где s — сумма энергий реагирующих связей, зависит только от природы реагирующих веществ, q — адсорбционный потенциал катализатора, зависящий как от свойств реагирующих веществ, так и от свойств катализатора, что открывает пути к подбору катализатора для данной реакции.

Для самого активного (оптимального) катализатора величина энергетического барьера реакции оказывается равной половине теплового эффекта реакции Q :

$$-Q = Q_{AB} + Q_{BC} - Q_{AC} - Q_{BD}$$

Для экзотермической реакции все сказанное также справедливо, и адсорбционный потенциал (q) отличается от половины энергии реагирующих связей ($s/2$) не более чем на половину теплоты реакции: $(q - \frac{s}{2}) \leq \frac{Q}{2}$. Для проведения расчетов разработан кинетический метод определения энергий связи отдельных атомов с атомами катализатора (Q_{AK} и т. д.). Это дает возможность предопределения течения на данном катализаторе реакций других веществ, имеющих такие же атомы в индексной группе.

Таким образом, согласно мультиплетной теории причиной каталитического ускорения является понижение энергетического барьера вследствие ослабления внутримолекулярных связей при адсорбции на катализаторе. Построения мультиплетной теории родственны современным схемам адсорбционной теории и теории промежуточных поверхностных соединений с той разницей, что мультиплетные схемы не требуют полной диссоциации реагирующих молекул на атомы и радикалы, а ограничиваются активирующей деформацией связей. Для выражения связи энергии активации реакции (E) с теплотой образования мультиплетного комплекса $Q^* A. A.$ Баландин предложил выражение $E = 0,75Q^*$. Такого типа зависимости обнаружены и для реакций свободных радикалов. Мультиплетная теория обеспечивает удовлетворительные результаты при сравнении скоростей близких по типу реакций сложных молекул на данном катализаторе или данной реакции на ряде сходных катализаторов. Она не является универсальной, неприменима к окислительно-восстановительным реакциям простых молекул (так как донорно-акцепторные электронные

процессы не требуют выполнения условий принципа геометрического соответствия и строгой ориентировки компонентов на поверхности), не рассматривает вопрос о природе активных мест. В этой теории (а также в теории деформационного катализа) принимается, что каталитическая активность единицы поверхности катализатора является примерно постоянной величиной, определяемой химической природой (составом и строением) катализатора, и не зависит от его дисперсности и совершенства кристаллической структуры. Это положение было сформулировано Г. К. Боресковым как общий принцип гетерогенного катализа.

В отличие от представлений о значении кристаллической решетки для катализатора, в теории активных ансамблей Н. И. Кобозева носителем каталитической активности считается атомарно-дисперсная аморфная фаза (отдельные атомы, группы из нескольких атомов). Она в основном относится к катализаторам на носителях, содержащих малые (порядка 1% и менее) количества активного компонента (например, платина на активном угле, оксиде алюминия, силикагеле или на цеолитах). Поверхность катализатора (носителя аморфной фазы, каковым, согласно теории, может считаться и грань кристалла самой активной фазы) состоит из разделенных геометрическими и энергетическими барьерами областей миграции, пределы которых случайно попавшие в них атомы активной фазы покидать не могут. Оптимально соответствующее данной реакции число атомов активной фазы образует в пределах области миграции активный центр, а все вместе — ансамбль, который и обладает каталитической активностью и является потому активным ансамблем. Вероятность образования ансамбля из n атомов активной фазы W_n при данной степени покрытия θ описывается уравнением Пуассона:

$$W_n = \frac{\nu^n}{n!} e^{-\nu}, \quad (\text{IX.5.2})$$

где ν — среднее число атомов в одной области миграции при данном покрытии, n — число атомов в области. Теория связывает основные параметры процесса уравнениями, позволяющими определить оптимальное число атомов активной фазы (металла) в активном ансамбле (n_a). Согласно расчетам теории активных ансамблей для окисления водорода на платине на силикагеле $n_a = 1$; для реакций гидрирования $n_a = 2$; для синтеза аммиака на железном катализаторе $n_a = 3$ и т. д. Иногда по этой теории делается вывод о наличии для данной реакции ансамблей двух типов. Количественный анализ теории и выводы о числе атомов в единичных ансамблях не нашли широкого признания, так как из общего числа N атомов, наносимых на носитель, значительная и неопределенная доля оказывается в кристаллическом состоянии, как о том свидетельствуют физико-химические методы исследования (магнитные, рентгеноструктур-

ный, электрономикроскопический).] Поэтому общее число атомов, распределяющихся по поверхности в атомарно-дисперсном состоянии, оказывается неопределенным, что лишает расчеты количественного обоснования. Однако основная идея Н. И. Кобозева о роли аморфной фазы каталитически активного вещества (например, металла) на носителе получила широкое экспериментальное подтверждение и является ныне общепринятой.

За последние десятилетия особенно интенсивно развивалась электронная теория адсорбции и катализа на металлах и полупроводниках. Основная идея этой теории была выдвинута в 30-х годах XX в. Л. В. Писаржевским. Она заключается в том, что катализ идет под влиянием электронного обмена (донорно-акцепторных явлений), в результате которого на поверхности возникают поверхностные ненасыщенные валентности и реакционноспособные атомы и радикалы. Современная электронная теория, созданная С. З. Рогинским, Г. Хауффе, Ф. Ф. Волькенштейном, базируется на квантовых представлениях о строении твердого тела, в частности на так называемой зонной теории, согласно которой металлы, полупроводники и изоляторы отличаются друг от друга по распределению уровней энергии электронов. По значениям энергии эти уровни разделяются на валентную зону и зону проводимости (свободно передвигающиеся электроны). Для металлов характерно, что эти зоны непрерывно переходят друг в друга. Уровень энергии, соответствующий в металлах наименьшим значениям энергии электронов проводимости (или наибольшим значениям энергии валентных электронов), называется уровнем Ферми. В полупроводниках между этими двумя зонами имеется так называемая запрещенная зона шириной 0,3—0,5 эВ; для изоляторов запрещенная зона имеет ширину больше 3 эВ. Поэтому повышение температуры сравнительно легко переводит электроны в полупроводниках из валентной зоны, где имеются вакантные уровни, в зону проводимости. В результате этого электрическая проводимость полупроводников резко возрастает с температурой. У изоляторов такой переход практически невозможен. В металлах примеси слабо действуют на концентрацию электронов, но в полупроводниках возникают дополнительные уровни, а также локальные поверхностные уровни, облегчающие появление на поверхности свободных электронов (*n*-проводимость) и «дырок» — положительно заряженных электронных вакансий (*p*-проводимость). Эти участки обладают способностью к электронодонорно-акцепторным взаимодействиям с образованием поверхностных радикалов и атомов. Изоляторы, не обладая этими свойствами, не обладают и каталитической активностью (в особенности в реакциях гомолитического типа).

В результате электронных взаимодействий адсорбированные молекулы переходят в состояние одноэлектронной (рис. 65)—

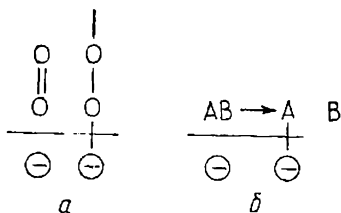


Рис. 65. Одноэлектронная связь с образованием радикала (а) и с диссоциацией (б).

«активной», хемосорбционной — или более прочной двухэлектронной связи (рис. 66), которая может быть как акцепторной, так и донорной, причем в обоих случаях возможно образование связей как ионного, так и ковалентного типа.

В действительности, как правило, при прочной (двухэлектронной) связи не образуются ни чисто гомеоплярные, ни чисто ионные связи.

Одноэлектронно (слабо) связанные атомы или радикалы обладают свободной валентностью и реакционноспособны, что и является причиной каталитического ускорения реакций. Двухэлектронные связи приводят к образованию прочных поверхностных соединений, не обладающих реакционной способностью и могущих являться причиной хемосорбционного отравления поверхности. В зависимости от типа полупроводника (*n* или *p*) адсорбция будет сопровождаться связью донорного или акцепторного типа, что и определяет селективность действия катализаторов полупроводникового типа.

По представлениям электронной теории полупроводникового катализа такие типичные каталитические процессы, как гидрирование этилена на полупроводнике *p*-типа и окисление водорода на полупроводнике *n*-типа, протекают по схемам, показанным на рисунке 67.

В соответствии с этими представлениями в случаях акцепторной реакции на *n*-полупроводнике или донорной на *p*-полупроводнике каталитическая активность с электрической проводимостью растет. Напротив, в случаях донорных реакций на *n*-полупроводнике или акцепторных на *p*-полупроводнике каталитическая активность с ростом электрической проводимости

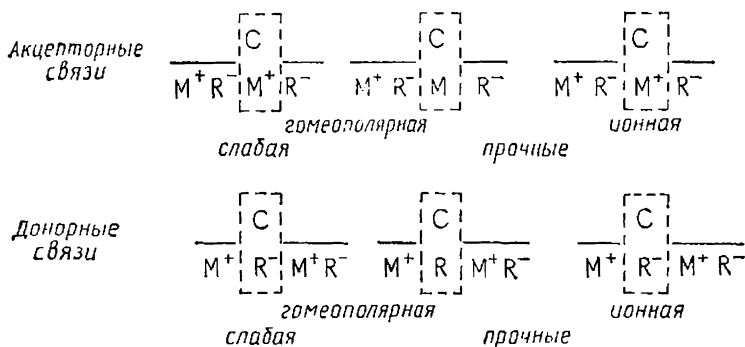


Рис. 66. Схема хемосорбции частицы С на ионном кристалле.

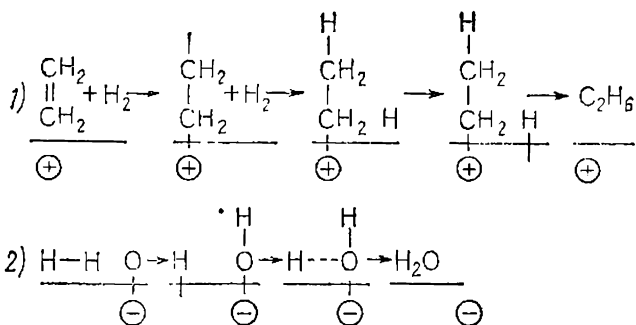


Рис. 67. Схемы гидрирования этилена (1) и окисления водорода (2) на полупроводнике.

падает. Эти выводы, также как и связь каталитической активности с работой выхода электрона, подтверждаются экспериментально.

▼ В рамках электронной теории катализа не рассматривается роль атомных орбиталей в образовании связей адсорбированных молекул с поверхностью и их участие в механизме каталитических реакций. Кроме того, коллективные свойства твердых тел (например, играющее важную роль в электронной теории катализа положение уровня Ферми) не однозначно определяют каталитические свойства активных образований, подверженные сильному воздействию примесей.

Из электронной теории катализа на полупроводниках вытекают представления о том, что при уходе молекулы (радикала) с поверхности в объем на поверхности остаются ненасыщенные валентности. Наличие этих поверхностных валентностей и радикалов предопределяет возможность возникновения поверхностных цепных реакций. На этой основе Н. Н. Семеновым и В. В. Воеводским была развита цепная теория гетерогенного катализа, в которой катализатор выступает как полирадикал, обеспечивающий зарождение и развитие реакционных цепей на поверхности. Можно показать, что существует возможность перехода цепей с поверхности в объем в результате десорбции радикалов. Было экспериментально показано, что в подобном случае температура в объеме оказывается выше, чем на поверхности катализатора. Радикальный механизм не может претендовать на универсальность, так как образование и выход в объем радикалов требуют значительных затрат энергии. Кроме того, большинство гетерогенно-каталитических процессов обратимы, а принцип детальной обратимости несовместим с нестационарностью течения реакций с участием промежуточных активных продуктов — атомов и радикалов.

Примером поверхностного цепного радикального процесса может служить гидрирование этилена:

$H_2 + K \rightarrow H \cdot + H \cdot + K$ — зарождение цепи (K — катализатор)

$C_2H_4 + H \cdot \rightarrow (C_2H_5) \cdot$ (адсорбционный поверхностный)
 $(C_2H_5) \cdot + H_2 \rightarrow C_2H_6 + \uparrow H \cdot$ и т. д. радикал)

С электронной теорией близко связаны представления об особой роли металлов с недостроенными d -орбиталями, в первую очередь металлов VIII группы: Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Ir, Rh, а также примыкающих к ним Cu, Ag, отчасти Zn, Cd, меньше — Au. Переход электрона с d -оболочки во внешнюю s -оболочку (и наоборот) приводит к образованию свободных валентностей, обеспечивающих протекание гетерогенно-каталитических реакций. Ориентировочно рассчитав относительное число свободных валентностей (статистический вес d -состояний), можно сопоставить его с удельной (на единицу поверхности) каталитической активностью металла. На примере гидрирования этилена установлена линейная связь между логарифмом удельной активности и статистическим весом d -состояния. Однако нельзя утверждать исключительность роли недостроенных d -оболочек для каталитической активности. Так, на примере германия было показано существование металлических катализаторов, атомы которых не имеют недостроенных d -оболочек. Были также рассмотрены взаимодействия реагирующих молекул с катализатором в рамках представлений об образовании комплексов.

Дальнейшему развитию теории гетерогенного катализа способствовало использование метода молекулярных орбиталей (МО) — теория поля лигандов для комплексных соединений. Поскольку в этой теории рассматриваются молекулярные орбитали адсорбированных молекул (атомов) и атомов катализатора, она дает возможность установления связи между их химической способностью и каталитической активностью катализатора. Для расчетов обычно используется метод линейных комбинаций атомных орбиталей (МОЛКАО). Широкому использованию квантовомеханических расчетов в катализе в настоящее время препятствуют трудности математического описания сложных многоатомных систем субстрат — катализатор. ▲

Таким образом, единой теории катализа в настоящее время не существует. Если требовать от такой теории интерпретации всех типов каталитических процессов на основе единого механизма, то она, видимо, и не может существовать.

§ 6. ОТРАВЛЕНИЕ И ПРОМОТИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

Уже в период становления промышленного гетерогенного катализа было установлено, что небольшие примеси в перерабатываемом сырье способны подавлять активность катализаторов. Так, небольшие примеси соединений мышьяка необратимо «от-

равляли» платиновые катализаторы окисления SO_2 в SO_3 в производстве серной кислоты контактным методом. Сернистые соединения отравляли никелевые катализаторы гидрирования, а также и платиновые катализаторы. Типичными каталитическими ядами являются соединения мышьяка, фосфора, серы, селена, теллура, свинца, ртути, а также оксид углерода (II), галогены. Ядами они были названы как из-за того, что большинство из них ядовито и для человека, так и потому, что для дезактивации катализаторов обычно было достаточно ничтожно малого их содержания в сырье. В основе их действия лежит образование прочных поверхностных соединений, блокирующих активные участки поверхности катализатора. В связи с этим нередко наблюдается влияние отравляющих добавок на селективность действия катализаторов. Позднее были обнаружены случаи и обратимого (или временного) отравления катализаторов. Так, железные катализаторы синтеза аммиака при отравлении парами воды через некоторое время восстанавливают свою активность, реагируются при продувании чистой сухой азото-водородной смесью: происходит восстановление окисленных участков поверхности. Отравляются (окисляются) лишь активные участки поверхности, обладающие избыточной энергией Гиббса и повышенной реакционной способностью, так как парциальное давление паров воды, отравляющих катализатор, значительно ниже требуемого для окисления железа водяным паром по условиям термодинамического равновесия.

Интенсивность действия каталитического яда тем выше, чем больше энергия его химического взаимодействия с активным компонентом катализатора, чем труднее его химическая регенерация или десорбция яда. Обычно дезактивирующая способность каталитического яда растет с увеличением его атомной или молекулярной массы. Так, отравляемость гидрирующих катализаторов никель — оксид хрома соединениями серы, селена и теллура растет от S к Te. С другой стороны, отравление металлических (Pt, Ni) катализаторов органическими соединениями серы (меркаптаны, сульфиды) растет с увеличением длины цепи органического радикала; фиксированная на активном участке поверхности атомом серы молекула яда вращающимся вокруг него по поверхности алифатическим радикалом экранирует и ближайшие участки поверхности, препятствуя адсорбции на них компонентов реакции. Частичное отравление энергетически неоднородной поверхности может в случае сложных реакций влиять на течение лишь отдельных стадий, чем можно регулировать селективность каталитического действия и повышать выход целевого промежуточного продукта торможением последних (или параллельных) стадий процесса. Практически важным случаем является дезактивация катализаторов побочными продуктами реакции, отлагающимися на поверхности, например закоксовывание катализаторов нефтехимических про-

цессов. Отлагающиеся на алюмосиликатных катализаторах крекинга коксоподобные вещества приходится периодически выжигать. Многократное периодическое разогревание катализатора при выжигании кокса приводит к постепенному падению величины удельной поверхности катализатора и соответствующей (уже необратимой) его дезактивации.

Малые примеси к активной фазе катализатора (металла, полупроводника), как это объясняется электронной теорией катализа, могут резко повышать ее каталитическую активность и влиять на селективность каталитического процесса. Вокруг чужеродного атома, внедрившегося в поверхность катализатора, образуется зона напряжений, спадающих от центра к периферии, обладающих различной избыточной энергией, широким набором дополнительных локальных уровней энергий адсорбции. Тем самым повышается вероятность возникновения участков, оптимально соответствующих условиям данной реакции. Это обычный механизм промотирования катализаторов. Эффективность промотирующего действия добавок (активаторов, промоторов) растет с интенсивностью вызываемых ими нарушений решетки. Поэтому особенно эффективным нередко оказывается промотирование весьма малыми количествами таких веществ, которые при более высоких их содержаниях отравляют катализатор. Промотор может содействовать течению гетерогенно-каталитической реакции, способствуя адсорбции реагирующих веществ или десорбции продуктов с поверхности катализатора. Так, добавка оксида калия к железному катализатору синтеза аммиака способствует десорбции образующегося аммиака с поверхности.

К промоторам и активаторам примыкают стабилизаторы (структурообразующие промоторы), тормозящие спекание и рекристаллизацию и тем самым повышающие устойчивость катализаторов к высоким температурам, а иногда и к действию ядов. Последний случай нередко имеет место при нанесении активной фазы на носитель с высокоразвитой поверхностью (силикагель, активный уголь и т. д.), адсорбирующей отравляющие примеси. Весьма эффективна защита активной фазы от отравления в случае цеолитных катализаторов. Повышающие термическую устойчивость стабилизаторы, тормозящие процессы спекания и снижения удельной поверхности, обычно представляют собой тугоплавкие оксиды алюминия, кремния, циркония, тория и т. д. Примером является добавка оксида алюминия к железному катализатору синтеза аммиака.

Подбор оптимальных добавок и их концентраций производится как на основе теоретических представлений применительно к типу и особенностям механизма данного процесса, так и с учетом огромного накопленного экспериментального опыта, т. е. полуэмпирически, по аналогии.

§ 7. КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

Многочисленность и разнообразие гетерогенно-каталитических процессов, разнохарактерность их стадий в условиях сложности и многообразия механизма реакций требуют четкой классификации имеющегося огромного материала. Рассмотрим основные материалы кинетики гетерогенного катализа на основе его общей стадийной схемы, т. е. в зависимости от того, какая стадия процесса является определяющей (лимитирующей), т. е. «узким местом» процесса, предопределяющим его кинетические закономерности.

Общая стадийная схема гетерогенного каталитического процесса такова:

1. Диффузионный подвод реагирующих веществ к активной поверхности:

- а) область внешней диффузии — из газового (жидкостного) потока к внешней поверхности катализатора;
- б) область внутренней диффузии — от наружной поверхности зерна (гранулы) катализатора к развитой внутренней поверхности его пор внутри зерна (гранулы).

2. Адсорбция:

- а) физическая адсорбция;
- б) активированная адсорбция (хемосорбция).

3. Собственно реакция в адсорбционном слое.

4. Десорбция.

5. Диффузионный отвод.

Гетерогенные каталитические процессы, как и некаталитические, делятся на две группы: протекающие в статических условиях, т. е. при постоянном объеме, в замкнутой системе, и на протекающие в динамических условиях, в проточных системах при постоянном давлении. В технологии современной химической и особенно нефтехимической промышленности более распространен динамический метод, обеспечивающий непрерывность и устойчивость действия крупнотоннажных производств.

Закономерности кинетики, в которой лимитирующей стадией является диффузионный подвод (внешняя диффузионная область), рассмотрены в § 15 главы VIII.

▼ Диффузионный подвод не заканчивается на внешней поверхности зерен гранул современных катализаторов, представляющих собой высокодисперсные пористые тела с развитой внутренней поверхностью. У зерна (гранулы) алюмосиликатного катализатора массой 0,2 г с наружной поверхностью 0,5—0,75 см² внутренняя поверхность составляет 40—50 м². К этой огромной каталитически активной поверхности реагирующее вещество поступает, диффундируя по порам в глубь зерна, поэтому лимитирующей стадией может быть внутренняя диффузия. В этом случае удобно ввести представление об эффективном коэффициенте диффузии D^* . Скорость каталитической реакции при этом равна:

$$w_0 = \frac{3}{r} \sqrt{\frac{2}{n+1} k D^* c^{n+1}} = \frac{3}{r} \sqrt{\frac{2k D^*}{n+1}} c^{\frac{n+1}{2}}, \quad (\text{IX.7.1})$$

где w_0 — скорость реакции на единицу объема зерна катализатора; r — радиус зерна, n — истинный порядок реакции, k — истинная константа скорости реакции, отнесенная к единице поверхности, D^* — эффективный коэффициент диффузии, c — концентрация реагирующего вещества в газовой фазе.

Из уравнения (IX.7.1) следует, что кажущийся порядок реакции $\frac{n+1}{2}$ равен среднему арифметическому из истинного (n) и диффузионного, равного единице. Скорость процесса в переходной и внутридиффузионной области возрастает с дроблением (уменьшением размеров) зерна катализатора и зависит от соотношения длины свободного пробега молекул (λ) и радиуса пор капилляров (r). Если $r < \lambda$ (это условие называется кнудсеновским), что часто реализуется вследствие малых размеров пор, то торможение внутренней диффузией и неполнота использования активной поверхности неизбежны. Вследствие длительной задержки реагирующих веществ в порах при внутридиффузионном режиме процесса резко снижается выход целевых промежуточных продуктов стадийных процессов и падает их селективность. Так как диффузионный массообмен и теплоотвод имеют одинаковую (молекулярно-кинетическую) природу, то во внутренней диффузионной области возникает явление разогрева зерна катализатора, срыв процесса в режим горения, теплового взрыва, сопровождаемый утратой селективности, а иногда и дезактивацией катализатора (вследствие его перегрева) и даже взрывом аппаратуры. Поэтому большое значение имеет оптимизация пористой структуры катализатора, наличие в ней, кроме мелких пор, обеспечивающих высокую удельную поверхность, также и более крупных, так называемых транспортных пор. ▲

Физическая адсорбция не может являться лимитирующей стадией катализа, так как она не сопровождается активационным барьером и поэтому протекает мгновенно. Наоборот, активированная адсорбция (хемосорбция) сопровождается активационным барьером и поэтому протекает во времени с зависящей от температуры скоростью. Следовательно, она может являться определяющей стадией каталитического процесса.

▼ Чаще это имеет место в случае активных, энергетически неоднородных поверхностей. Так, при окислении СО на MnO_2 скорость реакции, так же как и скорость активированной адсорбции, описывается уравнением:

$$w = A e^{-\beta q}, \quad (\text{IX.7.2})$$

где A и β — постоянные, q — адсорбированное количество СО.

В константе A «спрятана» истинная энергия активации процесса:

$$A = B e^{-E/RT}$$

Поэтому скорость процесса

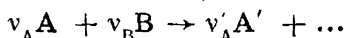
$$w = B e^{\frac{-E}{RT}} e^{-\beta q} = B e^{-\left(\frac{E + \alpha q}{RT}\right)},$$

где $\alpha = \beta RT$ и суммарная энергия активации $E_{\text{каж}} = E + \alpha q$, линейно растет с заполнением поверхности. Физический смысл члена $e^{-\alpha q/RT}$ состоит в том, что хемосорбируемые молекулы занимают в первую очередь места с наибольшей энергией. Поэтому, чем выше степень покрытия, тем ниже энергия свободных центров и тем выше энергетический барьер для реагирующих молекул.

Лимитирующей стадией может быть реакция в адсорбционном слое. При этом концентрации адсорбированных веществ на поверхности в простейшем, но весьма распространенном случае определяются уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра. Как было показано в § 17 главы VII, при адсорбции смеси газов A и B эти уравнения имеют вид:

$$\theta_A = \frac{a_A}{a_m} = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad \text{и} \quad \theta_B = \frac{a_B}{a_m} = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad (\text{IX.7.3})$$

Степени заполнения θ_A и θ_B являются концентрациями реагирующих адсорбированных веществ. Поэтому для реакции



выражение для скорости имеет вид:

$$w = k \theta_A^{v_A} \theta_B^{v_B} \quad (\text{IX.7.4})$$

Стехиометрические коэффициенты v_A и v_B для реакций на поверхности, как правило, равны единице (и лишь в редких случаях могут быть равны двум). Ограничимся рассмотрением случая мономолекулярного превращения $A \rightarrow B$. Если продукт реакции B адсорбируется очень мало и поэтому не влияет на адсорбцию A , то по уравнениям (IX.7.3) и (IX.7.4):

а) при $b_A p_A \ll 1$ $\theta_A \approx b_A p_A$, $w = k b_A p_A = k' p_A$

б) при $b_A p_A$, сравнимом с единицей,

$$\theta = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}, \quad w = k' \frac{p_A}{1 + b_A p_A}$$

в) при $b_A p_A \gg 1$ $\theta_A \approx 1$, $w = k$

В случае а) реакция протекает по первому порядку. Примера-

ми являются распад AsH_3 , PH_3 , HI на Pt , распад N_2O на Au и др. В случае б) реакция имеет дробный (выше первого) порядок. Например, каталитический распад SbH_3 . Наконец, в случае в) реакция течет по нулевому порядку. Так происходит разложение HI на Au , NH_3 на W , дегидратация спирта на активной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Если продукт реакции тоже заметно адсорбируется и уменьшает адсорбцию A , то в соответствии с уравнениями (IX.7.3) возможны несколько случаев:

$$\text{г) при } b_A p_A \ll 1 \quad \theta = \frac{b_A p_A}{1 + b_B p_B}, \quad w = k\theta_A = \frac{kb_A}{1 + b_B p_B} p_A$$

$$\text{д) при } b_B p_B \gg b_A p_A \text{ и } b_B p_B \gg 1 \quad \theta_A = \frac{b_A p_A}{b_B p_B}$$

$$w = k \frac{b_A}{b_B} \cdot \frac{p_A}{p_B} = k' \frac{p_A}{p_B}$$

е) если $b_A p_A$ сравнимо с $b_B p_B$, но много больше единицы, то

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{b_A p_A + b_B p_B} \text{ и } w = k \frac{b_A}{b_A p_A + b_B p_B} \cdot p_A$$

Все эти случаи реализуются на практике. Например, в случае д) реакция имеет первый порядок по A и отрицательный порядок по B (т. е. B тормозит реакцию); так протекает реакция распада N_2O на Pt (где B — это кислород) и NH_3 на Pt (где B — это H_2). Для случая е) примером служит дегидрирование спиртов на меди.

Теплота адсорбции, входящая в выражение адсорбционных коэффициентов b (см. гл. VII), может сказываться на величине кажущейся энергии активации гетерогенно-каталитического процесса, лимитирующегося реакцией в адсорбционном слое. В рассмотренном выше случае в) реакции нулевого порядка скорость реакции равна истинной константе скорости и поэтому величина экспериментально наблюдаемой (вычисляемой по уравнению Аррениуса) кажущейся энергии активации $E_{\text{каж}}$ равна истинной энергии активации реакции E .

В более общем случае

$$E_{\text{каж}} = E - q_A + q_B, \quad (\text{IX.7.5})$$

где q_A и q_B — теплоты адсорбции A и B . Выделяющаяся теплота адсорбции q_A уменьшает кажущуюся энергию активации, а затрачиваемая на десорбцию теплота q_B увеличивает ее. Это явление было очень наглядно продемонстрировано на примере реакции дегидратации спиртов на Al_2O_3 . Кажущаяся энергия активации понижается при этом как раз на величину теплоты адсорбции H_2O на Al_2O_3 . ▲

Участие теплоты адсорбции и десорбции в общей энергетике гетерогенного каталитического процесса может порождать температурные аномалии — спад скорости реакции при повышении температуры. Так, гидрирование этилена на платинированном угле при низких температурах идет на заполненной этиленом поверхности по нулевому порядку. С повышением же температуры заполнение падает, порядок растет от 0 до 1 и равенство $E_{\text{каж}} = E$ сменяется на $E_{\text{каж}} = E - q$, и если $q > E$, то $E_{\text{каж}} < 0$ и скорость реакции начинает падать при повышении температуры.

Специфика адсорбции компонентов гетерогенно-каталитических процессов сказывается и на специфике соответствия катализаторов данной реакции, т. е. затрагивает вопросы их подбора. В случае катализатора на носителе (например, Pt на угле) последний играет роль адсорбционного резервуара для расположенных на его поверхности активных центров (атомов и кристаллов металла). Поэтому гидрирующие катализаторы Pt на активном угле (уголь хорошо адсорбирует водород) высокоактивны в отличие от катализаторов Pt на силикагеле, который хорошо адсорбирует непредельные углеводороды и потому более подходит в качестве носителя Pt для обратного процесса — дегидрирования.

Остановимся теперь на кинетике гетерогенно-каталитических реакций в потоке. При протекании гетерогенно-каталитического процесса в проточном реакторе устанавливается стационарное состояние, и выход продуктов реакции (степень превращения исходного вещества на выходе из реактора) становится постоянным. Парциальные давления компонентов реакции как функция исходного состава и степени превращения выражаются с помощью уравнения Менделеева — Клапейрона, учитывая, что процесс протекает при постоянном давлении и объеме, если число молей продуктов реакции не равно числу молей исходных веществ.

Общий вид уравнения в случае мономолекулярной реакции:

$$v_0 \ln \frac{1}{1-y} = \alpha + \beta v_0 y, \quad (\text{IX.7.6})$$

где v_0 — скорость подвода исходного вещества, y — степень превращения;

$$\alpha = \frac{Sk}{D+1}; \quad \beta = \frac{D}{D+1},$$

где S — удельная поверхность единицы длины слоя катализатора, k — произведение константы скорости реакции на единице поверхности на функцию величин адсорбционных коэффициентов, состава исходной смеси и изменения числа молей в реакции, вызывающего изменение объема, D — постоянная для данной реакции величина, также зависящая от величины ад-

сорбционных коэффициентов, состава исходной смеси и изменения числа молей в реакции.

Таким образом, величина D является мерой константы скорости (пропорциональна ей), а коэффициент β отражает адсорбционное торможение продуктами. При $\beta = 0$ уравнение (IX.7.6) приобретает вид уравнения обычной мономолекулярной реакции (VIII.3.5).

Установление закономерностей кинетики гетерогенно-каталитических процессов является основой для использования методов математического моделирования, позволяющих предопределять условия протекания процесса в крупномасштабных промышленных установках по данным лабораторных исследований. В современной инженерной химии гетерогенного катализа эти методы широко используются при проектировании реакторов и оптимизации условий проведения технологических процессов.

Глава X. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Электрохимия изучает химические реакции, протекающие под влиянием электрического тока, и процессы генерирования электрической энергии, происходящие в результате протекания химических реакций. Оба типа этих процессов сопровождаются взаимопревращениями электрической и химической энергии.

Возникновение электрохимии связано с именем итальянского врача Луиджи Гальвани, который в 1790 г., изучая биологический объект (препарированную лягушку), случайно соорудил устройство, получившее в дальнейшем название «гальванический элемент», состоявший из мышц лягушки и двух разных металлов. В 1799 г. итальянский физик А. Вольта сконструировал первый химический источник электрической энергии — батарею гальванических элементов из медных и цинковых дисков, разделенных суконными прокладками, смоченными кислотой. Такая батарея получила название «вольтов столб». Благодаря изобретению А. Вольта химики получили удобный источник электрической энергии. В 1801 г. выдающийся русский физик В. В. Петров создал батарею большой мощности, с помощью которой впервые выделил ряд металлов (свинец, олово, ртуть).

Большую роль в развитии электрохимии сыграли открытие М. Фарадеем количественных законов электрохимии, создание Св. Аррениусом теории электролитической диссоциации, В. Нернстом — теории гальванических элементов. Значительный вклад в развитие электрохимии принадлежит русскому ученому Б. С. Якоби, который создал электрохимический метод изготовления точных металлических копий рельефных пред-

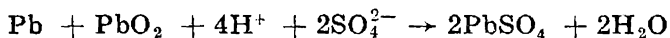
мстов, получивший название «гальванопластика». Значительная роль в развитии электрохимии принадлежит советским ученым А. Н. Фрумкину, В. А. Кистяковскому, Н. А. Изгарышеву. А. Н. Фрумкин и его школа создали один из важнейших разделов электрохимии — учение о скорости и механизме электрохимических процессов — электрохимическую кинетику.

Электрохимические процессы широко используются в современной технике, в аналитической химии, в научных исследованиях. Так, электрохимическим методом в промышленности получают металлы (алюминий, цинк, никель, магний, натрий, литий, бериллий и др.), хлор, гидроксид натрия, водород, кислород, ряд органических соединений, рафинируют металлы (медь, алюминий). Электрохимические методы широко используют для нанесения металлических покрытий, для полирования, фрезерования и сверления металлов. С каждым днем все больше применяются химические источники электрической энергии — гальванические элементы и аккумуляторы — в технике и научных лабораториях. В аналитической практике и научных исследованиях широко применяют такие электрохимические методы исследования, как потенциометрический, полярографический и т. п. Электрохимические системы в виде так называемых хемотронных приборов с успехом применяют в электронике и вычислительной технике.

За два последних десятилетия получила развитие новая отрасль науки — биоэлектрохимия. Важный раздел биоэлектрохимии связан с изучением мембран, отделяющих внутреннюю часть клетки от среды, которая ее окружает, и играющих большую роль в транспорте питательных веществ. В основе этих процессов лежат электрохимические закономерности. Большую роль играет электронная проводимость мембран в энергетических процессах, протекающих в живых организмах. Электрохимические процессы лежат в основе передачи нервных импульсов, в возникновении биотоков.

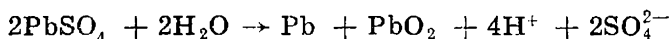
Все электрохимические процессы можно подразделить на две группы: процессы электролиза, при которых под воздействием внешнего источника электрической энергии происходят химические реакции, и процессы генерирования электрической энергии в результате протекания химических реакций.

В процессах первой группы электрическая энергия превращается в химическую. В процессах другой группы, наоборот, химическая энергия превращается в электрическую. Примером процессов обоих типов могут быть процессы, протекающие в аккумуляторах. Так, при работе свинцового аккумулятора как генератора электрической энергии происходит реакция



В результате этой реакции выделяется энергия, которая и превращается в электрическую. Если аккумулятор разрядится, то его заряжают, пропуская через него постоянный электри-

ческий ток в обратном направлении. В результате этого протекает химическая реакция



В этом случае электрическая энергия превращается в химическую. В результате аккумулятор вновь приобретает запас энергии и вновь может разряжаться, генерируя электрическую энергию.

Все электрохимические реакции происходят при протекании электрического тока в цепи. Эта цепь складывается из последовательно соединенных металлических проводников и раствора (или расплава) электролита. В металлических проводниках переносчиками тока являются электроны, в растворах электролитов — ионы. Непрерывность протекания тока в цепи обеспечивается только в том случае, если происходят процессы на электродах, т. е. на границе металл — электролит. На одном электроде происходит процесс приема электронов — восстановление, на другом электроде — процесс отдачи электронов — окисление. Особенностью электрохимических процессов в отличие от обычных химических является пространственное разделение процессов окисления и восстановления. Из этих сопряженных процессов, которые не могут происходить один без другого, и складываются в целом химические процессы в электрохимических системах.

Основной характеристикой электрохимической системы является электродвижущая сила (ЭДС) — разность потенциалов между двумя металлическими электродами, измеряемая при протекании обратимых процессов в системе.

Электрохимическая система, генерирующая электрическую энергию за счет протекающих в ней химических реакций, называется гальваническим элементом. Процессы, при которых за счет электрической энергии от внешнего источника происходят химические превращения, называются электролизом; аппарат, в котором происходит электролиз, называется электролизером. В обоих случаях электрод, на котором происходит процесс восстановления, называется катодом, электрод, на котором происходит процесс окисления, называется анодом. В гальванических элементах анод обычно называют отрицательным полюсом, катод — положительным полюсом.

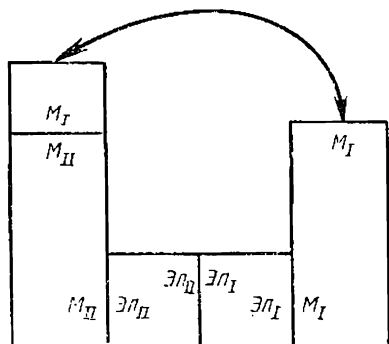


Рис. 68. Схема скачков потенциала электрохимической системы.

§ 2. ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Электродвижущая сила гальванического элемента складывается из алгебраической суммы скачков потенциала (рис. 68) на границах всех разнородных фаз системы: на границах металл I (M_I) — электролит I (\mathcal{E}_I), электролит I — электролит II (\mathcal{E}_{II}), электролит II — металл II (M_{II}) и скачка потенциала на границе металл II — металл I (контактная разность потенциалов). Если два металла (электроды) замкнуты с помощью любой металлической проволоки (M_{III}), то сумма скачков потенциала $\varepsilon_{M_I-M_{III}} + \varepsilon_{M_{III}-M_{II}}$ равна скачку потенциала $\varepsilon_{M_I-M_{II}}$.

Скачок потенциала на границе металл — раствор электролита является результатом перехода заряженных частиц через поверхность раздела фаз. При таком переходе, помимо химической работы, совершается работа электрическая. Соответственно состояние заряженной фазы в расчете на 1 моль компонента i характеризуется так называемым электрохимическим потенциалом $\bar{\mu}_i$:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + zF\Phi_i, \quad (\text{X.2.1})$$

где μ_i — обычный химический потенциал i -го компонента данной фазы, $zF\Phi_i$ — электрическая энергия 1 моль заряженных частиц этого компонента в данной фазе, F — число Фарадея, т. е. суммарный заряд одного эквивалента ионов, несущих заряд z , Φ_i — разность электрических потенциалов между точкой внутри фазы и бесконечно удаленной точкой в вакууме, потенциал которой принимается равной нулю.

Равновесие между заряженными частицами i -го вида в двух фазах А и В наступает при равенстве их электрохимических потенциалов $\bar{\mu}_i^A = \bar{\mu}_i^B$. Отсюда следует, что при равновесии

$$\mu_i^A - \mu_i^B = zF\Delta\Phi = zF\psi, \quad (\text{X.2.2})$$

где ψ — разность потенциалов между точками внутри фаз А и В; ψ называется гальвани-потенциалом.

Скачок потенциала на границе металл — металл (межфазный гальвани-потенциал) возникает вследствие преимущественного перехода электронов из одной металлической фазы в другую. Его приравнивают величине контактной разности потенциалов. Скачок потенциала между двумя контактирующими жидкостями называется фазовым жидкостным потенциалом, если растворителями являются две несмешивающиеся жидкости. Если растворы различаются только природой или концентрацией электролита, то возникающая разность потенциалов называется диффузионным потенциалом.

Разность внутренних потенциалов между металлом и раствором называется нернстовским потенциалом. Таким образом, разность потенциалов рассматриваемой электрохимической си-

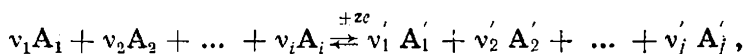
стемы, измеренная между двумя металлами, называемая электродвижущей силой (ЭДС), состоит из скачков потенциала между двумя металлами, двух нернстовских потенциалов (на границах металл — раствор) и гальвани-потенциала раствор — раствор. Отметим, что контактная разность потенциалов не всегда входит составной частью в ЭДС. Если оба металлических электрода одинаковы, а оба электролита различны, то контактная разность потенциалов равна нулю. Нулю равен диффузионный потенциал в системах, в которых два металлических электрода находятся в контакте только с одним раствором электролита.

Взаимопревращения химической и электрической энергии в соответствии с первым законом термодинамики происходят в строго эквивалентных соотношениях. Однако если пропускать электрический ток через электролит, то не вся электрическая энергия превратится в химическую; часть ее превратится в теплоту в форме джоулева тепла q , которое равно:

$$q = I^2 R \tau, \quad (\text{X.2.3})$$

где q — количество теплоты, R — электрическое сопротивление электролита, I — величина тока, τ — время.

Если электрохимические процессы в гальваническом элементе протекают термодинамически обратимо при силе тока I , равной нулю, то джоулево тепло не выделяется. При условии термодинамической обратимости можно воспользоваться известными формулами для установления количественных связей между электрическими параметрами и величинами, характеризующими химический процесс. Пусть в электрохимической системе термодинамически обратимо при $T = \text{const}$ протекает процесс



где $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_i, \nu'_1, \nu'_2, \dots, \nu'_j$ — стехиометрические коэффициенты, z — число элементарных зарядов e , отвечающих стехиометрическим превращениям, протекающим в системе.

При протекании процессов в рассматриваемой системе происходят изменения только на границах раздела металл — электролит, и, следовательно, электрическая энергия генерируется только за счет этих химических (точнее, электрохимических) превращений, и, наоборот, при электролизе электрическая энергия расходуется только на указанные химические превращения (естественно, при условии обратимости процессов).

В соответствии с уравнением (I.13.23) гальванический элемент выполняет работу, равную изменению энергии Гиббса, взятому со знаком «минус» (см. § 3 гл. III):

$$W_{\text{макс}} = -\Delta G = RT (\ln K - \sum \ln a_i^{\nu_i}), \quad (\text{X.2.4})$$

где K — константа равновесия рассматриваемой реакции, a_i — активность i -го участника реакции. Напомним, что все ν_i счи-

таются положительными, а все v_i' — отрицательными. Электрическая работа равна работе химической реакции:

$$W_{\text{макс}} = -\Delta G = zFE, \quad (\text{X.2.5})$$

где E — ЭДС гальванического элемента. Сопоставление (X.2.4) и (X.2.5) дает

$$E = \frac{RT}{zF} \left(\ln K - \sum \ln a_i^{v_i} \right) \quad (\text{X.2.6})$$

Для идеальных разбавленных растворов активности всех участников реакции можно заменить концентрациями. Соответственно

$$E = \frac{RT}{zF} \left(\ln K - \sum \ln c_i^{v_i} \right) \quad (\text{X.2.7})$$

Уравнения (X.2.6) и (X.2.7) позволяют вычислять ЭДС гальванического элемента по данным о константе равновесия и концентрациям всех участников реакции. Эти же уравнения позволяют вычислять константу равновесия по измеренной величине ЭДС. Величину E выражают в вольтах или милливольт-тах.

Сопоставим уравнение (X.2.5) с уравнением Гиббса — Гельмгольца:

$$W_{\text{макс}} = -\Delta G = -\Delta H - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (\text{X.2.8})$$

Продифференцировав (X.2.5) по T , получим: $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -zF \frac{dE}{dT}$ (z и F не зависят от температуры). Подставив значение величины ΔG из (X.2.5) и найденное значение $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$ в (X.2.8), получим:

$$W_{\text{макс}} = zFE = -\Delta H + zFT \frac{dE}{dT} \quad (\text{X.2.9a})$$

$$E = -\frac{\Delta H}{zF} + T \frac{dE}{dT} \quad (\text{X.2.9б})$$

Уравнения (X.2.9) позволяют легко и достаточно точно определять величину ΔH (теплового эффекта химической реакции, протекающей в гальваническом элементе) по измеренной величине ЭДС и производной $\frac{dE}{dT}$. Последнюю определяют путем измерения E при разных температурах. Температурный коэффициент ЭДС $\frac{dE}{dT}$ может быть положительным или отрицательным. В первом случае $\left(\frac{dE}{dT} > 0 \right)$ максимальная работа электрического тока превышает убыль энтальпии ($-\Delta H$), и

поэтому при работе гальванического элемента его температура будет понижаться. Во втором случае ($\frac{dE}{dT} < 0$), наоборот, температура электрохимической системы будет повышаться.

§ 3. ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

При погружении металлической пластинки (электрода) в раствор электролита между пластинкой и раствором возникает скачок потенциала. Рассмотрим причину его возникновения на примере системы, представляющей собой металлическую пластинку, погруженную в раствор, содержащий ионы этого металла, в которой возможно протекание только двух процессов: переноса ионов из металла в раствор и обратного процесса переноса ионов из раствора в металл.

В узлах кристаллической решетки металла находятся положительно заряженные ионы. В результате их взаимодействия с полярными молекулами растворителя они отрываются от кристалла и переходят в раствор. Параллельно происходит противоположный процесс перехода ионов из раствора в металл под влиянием поля кристаллической решетки. Если в первый момент скорость процесса перехода ионов в раствор v_1 больше скорости обратного перехода ионов из раствора в металл v_2 , то на поверхности металла появляется избыточный отрицательный заряд (избыточные электроны). Раствор приобретает положительный заряд. Положительно заряженные ионы не удаляются от поверхности металла, а вследствие электростатических взаимодействий скапливаются у поверхности. В результате образуется двойной электрический слой, который можно представить себе в виде конденсатора, отрицательная обкладка которого образована металлом (избыточными электронами), а положительная — слоем катионов в растворе, прилегающим к металлу. Между разноименно заряженными обкладками возникает скачок потенциала. Если в начальный момент скорость перехода ионов в раствор v_1 меньше скорости перехода ионов из раствора в металл v_2 , то поверхность металла зарядится положительно, и отрицательно заряженные ионы притянутся к поверхности металла, создавая избыток отрицательных зарядов. Итоговое направление перехода ионов зависит от соотношения работы выхода ионов из кристаллической решетки W_m и работы выхода ионов из раствора W_p .

Чем больше энергия связи в кристаллической решетке металла и чем меньше энергия его взаимодействия с растворителем, тем больше работа выхода ионов из металла в раствор W_m . Чем больше энергия сольватации (или комплексообразования) и чем меньше концентрация ионов в растворе, тем больше работа выхода ионов из раствора W_p . Если в начальный момент погружения металла в раствор $W_m < W_p$, то разность $W_m - W_p$ меньше нуля. Она равна разности электрохимических потен-

циалов ионов в металле $\bar{\mu}_M$ и ионов в растворе $\bar{\mu}_P$. Эта разность определяет направление итогового перехода ионов. Если скорость начального перехода ионов из металла в раствор превысит скорость перехода ионов из раствора в металл ($v_1 > v_2$), пластинка зарядится отрицательно. Разность $\bar{\mu}_M - \bar{\mu}_P$ представляет собой работу обратимого перехода ионов из металлической фазы в раствор. Если $W_M > W_P$, то $\bar{\mu}_P - \bar{\mu}_M > 0$, а скорость начального перехода ионов из раствора в металл превысит скорость перехода ионов из металла в раствор ($v_2 > v_1$), металлическая пластинка зарядится положительно.

Если в момент погружения электрод зарядится отрицательно ($v_1 > v_2$), то в следующий момент отрыв ионов из металла потребует преодоления большего энергетического барьера. Каждый последующий катион, переходящий в раствор, преодолевает все более высокий энергетический барьер в связи с возрастанием отрицательного заряда металлической пластинки, препятствующего переходу ионов металла в раствор. Работа выхода ионов из металла W_M соответственно будет возрастать. При этом будет уменьшаться скорость перехода ионов металла в раствор v_1 . Скорость v_2 , наоборот, будет возрастать по мере увеличения отрицательного заряда металла, снижающего энергетический барьер перехода ионов из раствора в металл, т. е. уменьшающего работу выхода ионов из раствора W_P (рис. 69).

Таким образом, по мере увеличения отрицательного заряда будет уменьшаться разность электрохимических потенциалов $\bar{\mu}_M - \bar{\mu}_P$ и разность скоростей $v_1 - v_2$. Изменение электрохимических потенциалов будет сопровождаться изменением скачка потенциала на границе металл — раствор. В конечном итоге величины электрохимических потенциалов $\bar{\mu}_M$ и $\bar{\mu}_P$ станут одинаковыми: $\bar{\mu}_M = \bar{\mu}_P$. При этом станут одинаковыми скорости: $v_1 = v_2$, и установится динамическое равновесие.

Если в начальный момент $\bar{\mu}_P > \bar{\mu}_M$ и $v_2 > v_1$, то пластинка зарядится положительно. Положительный заряд будет препятствовать переходу ионов из раствора в металл и облегчать их переход из металла в раствор. В конечном итоге, как в пре-

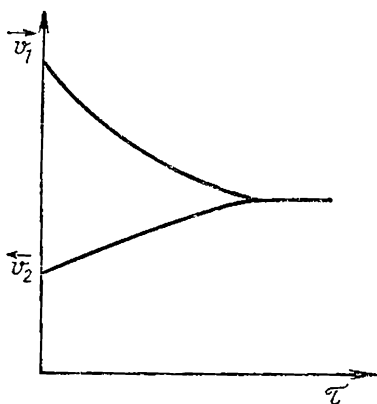


Рис. 69. Изменение скорости электродных процессов во времени.

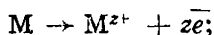
дыдущем случае, система придет к равновесию ($\mu_p = \mu_r$; $v_2 = v_1$).

Описанная картина обмена ионов между металлом и раствором была экспериментально подтверждена с помощью радиоактивных индикаторов. Металлический висмут, содержащий радиоактивный изотоп, был помещен в раствор соли висмута, не содержащего радиоактивного изотопа. Спустя короткое время обнаруживалась радиоактивность раствора. Затем металлический висмут, не содержащий радиоактивного изотопа, помещался в раствор соли висмута, содержащий радиоактивный изотоп. Через некоторое время обнаруживалась радиоактивность металлического висмута.

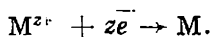
Условились считать заряд электрода по заряду металла. Если, например, металлическая пластинка заряжена отрицательно, то электрод считается отрицательным. Однако в электрохимической системе (гальваническом элементе), состоящей из двух электродов, независимо от знака заряда каждого электрода знак «плюс» электрода (минус или плюс) определяется относительной заряженностью электродов, составляющих элемент.

Процессы, протекающие на электродах, можно записывать в виде уравнений (в которых \bar{e} — заряд электрона).

переход ионов металла в раствор (анодный процесс):



переход ионов в металл (катодный процесс):



Так как оба процесса (прямой и обратный) связаны с переносом электрического заряда, то их скорости эквивалентны определенной величине тока I . Для расчетов обычно величину тока относят к единице поверхности электрода s . Это отношение называют плотностью тока i :

$$i = \frac{I}{s} \quad (\text{X.3.1})$$

В момент равновесия скорости анодного и катодного процессов одинаковы $\vec{v}_1 = \vec{v}_2$. Следовательно, при условии $s_a = s_k$ одинаковы и величины анодной и катодной плотностей тока:

$$i_a = i_k = i_0, \quad (\text{X.3.2})$$

где i_0 — ток обмена, который характеризует кинетику обмена в момент равновесия. Величина токов обмена в зависимости от природы электрода изменяется в широких пределах (например, для электрода Hg^{2+} / Hg , $i_0 = 5 \cdot 10^{-1} \text{ A/cm}^2$; для электрода H^+ / H_2 , Pt, $i_0 = 5 \cdot 10^{-13} \text{ A/cm}^2$).

Максимальная работа перехода ионов из металла в раствор

в момент равновесия (при $p = \text{const}$) в соответствии с (X.2.6) равна:

$$W_{\text{макс}} = -\Delta G = RT \left(\ln K_p - \ln \frac{a_M}{a_{M^{z+}}} \right) \quad (\text{X.3.3})$$

где $a_{M^{z+}}$ — активность ионов металла в растворе, a_M — активность ионов металла в металле, равная единице. Электрическая работа при этом равна работе химической реакции:

$$W_{\text{макс}} = -\Delta G = zF\varepsilon, \quad (\text{X.3.4})$$

где ε — величина скачка потенциала на границе металл — электролит.

Сопоставив (X.3.3) с (X.3.4), получим:

$$\varepsilon = \frac{RT}{zF} \left(\ln K_p - \ln \frac{a_M}{a_{M^{z+}}} \right) \quad (\text{X.3.5})$$

(Величину скачка потенциала ε , как и ЭДС, выражают в вольтах или милливольтмах.) После преобразования (X.3.5) (помня, что $a_M = 1$, и переходя к десятичным логарифмам) получим:

$$\varepsilon = \frac{2,303RT}{zF} \lg K_p + \frac{2,303RT}{zF} \lg a_{M^{z+}} \quad (\text{X.3.6})$$

При постоянной температуре первый член правой части уравнения (X.3.6) содержит только постоянные величины и, следовательно, является постоянной величиной. Обозначим эту постоянную через ε^0 . Тогда

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{2,303RT}{zF} \lg a_{M^{z+}} \quad (\text{X.3.7})$$

Выясним теперь физический смысл величины ε^0 . Если активность потенциал-определяющих ионов равна единице: $a_{M^{z+}} = 1$, то второй член правой части уравнения обращается в нуль. В этом случае $\varepsilon = \varepsilon^0$. Таким образом, ε^0 — это электродный потенциал, который возникает при погружении металла в раствор, в котором активность ионов металла равна 1 моль/л. Эта величина получила название стандартного электродного потенциала. Уравнение (X.3.7) было впервые (в 1890 г.) выведено В. Нернстом.

Так как не существует ни теоретических, ни экспериментальных методов определения величины ε^0 , то его значение становится определенным только при выборе условного нуля отсчета. В качестве такового выбран потенциал стандартного водородного электрода. Потенциалы всех остальных электродов сравниваются с потенциалом стандартного водородного электрода. Для этого полуэлементы, одним из которых является стандартный водородный электрод, а другим — исследуемый

электрод, соединяют в элемент и измеряют ЭДС. Измеренная ЭДС и будет представлять собой величину электродного потенциала по водородной шкале.

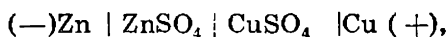
§ 4. ПРАВИЛА ЗАПИСИ ЭДС И ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В этом параграфе будут сформулированы правила записи электрохимических систем. Все термины, используемые в этих записях, будут подробно рассмотрены в § 5 и 6.

В соответствии с международным соглашением о знаках электродвижущих сил и электродных потенциалов любую электрохимическую систему записывают так: сначала записывается символ металла электрода, затем раствор, который находится с ним в контакте, далее раствор, который находится в контакте с другим электродом, и, наконец, символ металла второго электрода. Символ металла электрода отделяют от символов раствора одной вертикальной чертой, а названия растворов разделяют двумя вертикальными чертами, если при этом полностью устранен диффузионный потенциал между ними, или одной пунктирной чертой, если диффузионный потенциал не устранен. В обозначении электрохимической системы (гальванического элемента) слева записывают отрицательный электрод, справа — положительный электрод. Например, медно-цинковый элемент схематически записывают так:



если диффузионный потенциал устранен, и

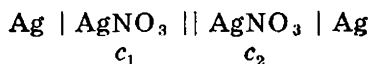


если диффузионный потенциал не устранен.

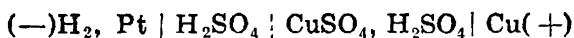
Величина электродвижущей силы (ЭДС) элемента положительна. Поэтому при вычислении ЭДС из величины потенциала правого электрода вычитают величину левого электрода:

$$E = e_{\text{прав}} - e_{\text{лев}} \quad (\text{X.4.1})$$

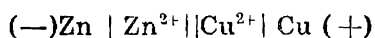
При схематической записи электрохимической системы можно указать также концентрации растворов, если они известны, например:



Если электрод или раствор содержит несколько разных веществ, то их записывают, отделяя одно вещество от другого запятыми. Так, водородный электрод, точнее платино-водородный, соединенный с полуэлементом (электродом), представляющим собой медную пластинку, погруженную в раствор серной кислоты и сульфата меди, записывают так:

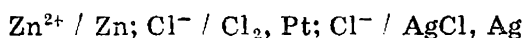


При записи электрохимической системы вместо соединений, которые находятся в растворе, можно ограничиться только ионами, которые определяют величину потенциала электрода (потенциал-определяющие ионы). Так, медно-цинковый элемент можно записать так:

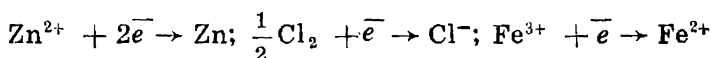


Величина электродного потенциала в соответствии с международным соглашением определяется как ЭДС электрической системы, в которой справа расположен данный электрод, а слева стандартный водородный электрод, потенциал которого условно принят равным нулю. Диффузионный потенциал при этом считается устраненным.

Отдельные электроды (полуэлементы) записывают так, чтобы вещества (ионы), которые находятся в растворе, были помещены слева:



Электродные реакции записывают так, чтобы окисленные компоненты были слева, например:



§ 5. ТИПЫ ЭЛЕКТРОДОВ

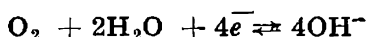
Электроды (полуэлементы) в зависимости от типа электродных реакций подразделяют на электроды первого и второго рода и окислительно-восстановительные электроды (редокс-электроды).

Электроды первого рода представляют собой металлические или газовые электроды, которые находятся в равновесии с соответствующими ионами в растворе. К электродам первого рода относятся, например, медный электрод (медь, погруженная в раствор сульфата меди), цинковый электрод (цинк, погруженный в раствор сульфата цинка). Потенциалы этих электродов зависят только от активности (концентрации) в растворе ионов меди и ионов цинка соответственно.

К электродам первого рода относятся также газовые электроды, представляющие собой металлический проводник, контактирующий одновременно с определенным газом, который пропускают через раствор, и с раствором, содержащим ионы этого газа (или ионы, образующиеся при взаимодействии газа с молекулами растворителя). Металлический проводник адсорбирует газ, который непосредственно принимает участие в электродном процессе. Металл при этом выполняет функции проводника и катализатора, ускоряющего установление электродного равновесия между газом и его ионами в растворе. Металлический электрод должен быть химически инертным относительно раствора и всех остальных составляющих электро-

химической системы, чтобы исключить побочные электродные процессы. Далеко не каждый металл отвечает указанным требованиям. Наиболее широко в качестве металлического проводника в газовых электродах используется платина. Платину при этом обычно покрывают слоем губчатой платины, так называемой платиновой чернью, чтобы возможно больше увеличить поверхность электрода. Высокорастворимая поверхность обеспечивает протекание обратимого процесса на электроде.

К газовым электродам относятся кислородный, хлорный, водородный электроды. На кислородном электроде протекает реакция



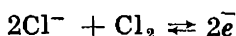
Потенциал кислородного электрода равен:

$$\varepsilon_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = \varepsilon^0_{\text{OH}^-/\text{O}_2} + \frac{2,303RT}{4F} \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4} \quad (\text{X.5.1})$$

При 25 °С и давлении $p_{\text{O}_2} = 0,1 \text{ МПа}$ уравнение (X.4.1) преобразуется в

$$\varepsilon_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = 0,401 - 0,0592 \lg a_{\text{OH}^-}^4 \quad (\text{X.5.2})$$

На хлорном электроде происходит реакция



Потенциал хлорного электрода равен:

$$\varepsilon_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} = \varepsilon^0_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} + \frac{2,303RT}{2F} \lg \frac{p_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2} \quad (\text{X.5.3})$$

Наиболее широко из числа газовых электродов применяется водородный электрод, схема которого представлена на рисунке 70. В полуэлементе 1 помещается раствор кислоты, в которой погружен платиновый электрод 3. Хорошо очищенный водород непрерывно подводится через трубку, проходит через раствор, контактируя с платиной, и через гидравлический затвор 6 выходит из полуэлемента. Сифон 5 с краном 4 предназначен для соединения с

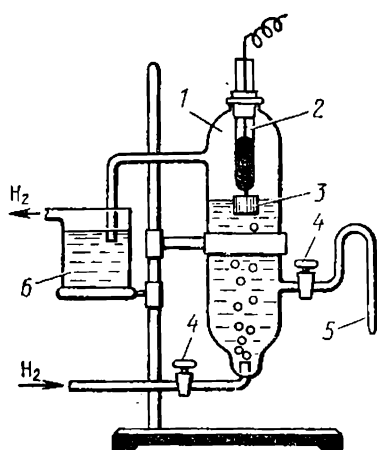
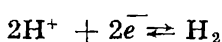


Рис. 70. Водородный электрод (полуэлемент):

1 — сосуд; 2 — стеклянная трубка; 3 — платиновый электрод; 4 — краны; 5 — сифон; 6 — гидравлический затвор.

другим полуэлементом. На электроде происходит реакция



Потенциал водородного электрода

$$\varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varepsilon^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{2,303RT}{2F} \lg(a_{\text{H}^+}/p_{\text{H}_2}) \quad (\text{X.5.4})$$

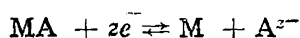
Стандартный водородный электрод представляет собой платиновый проводник, насыщенный водородом при давлении $p_{\text{H}_2} = 0,1$ МПа, погруженный в раствор с активностью ионов водорода $a_{\text{H}^+} = 1$. Как уже было указано, член $\varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ условно принят за нуль отсчета. Поэтому

$$\varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{2,303RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} \quad (\text{X.5.5})$$

Относительно потенциала стандартного водородного электрода измерены стандартные потенциалы для большого количества электродных реакций ($t = 25^\circ\text{C}$), что дает возможность решать различные электрохимические задачи. Если разместить стандартные электродные потенциалы для различных металлов так, чтобы их величины возрастали, то получится ряд напряжений, известный из общего курса химии (табл. 3, с. 330). Указанная последовательность стандартных электродных потенциалов металлов в значительной мере соответствует последовательности изменения их свойств и поэтому служит важным ориентиром при оценке возможности протекания различных реакций.

Некоторое несоответствие между химическими свойствами металлов и величинами их стандартных электродных потенциалов связано с тем, что последние зависят не только от активности металлов, но и от прочности сольватной оболочки потенциал-определяющих ионов. Так, ионы лития вследствие их малого размера прочно связаны с полярными молекулами воды. Поэтому переход ионов лития из раствора в металл затруднителен. Именно поэтому стандартный электродный потенциал лития отрицательнее потенциалов более активных металлов натрия и калия.

Электроды второго рода — это металлические электроды, на которые нанесен слой их труднорастворимых соединений МА — соли, оксиды или гидроксиды, погруженные в электролит, который содержит такой же анион, как и труднорастворимые соединения. Эти электроды обратимы по отношению к указанным анионам, т. е. находятся с ними в термодинамическом равновесии. Схематично такой электрод можно записать в виде $\text{A}^{z-}/\text{МА}$, М. На электроде происходит реакция



Потенциал такого электрода равен:

$$e_{A^{z-}/MA, M} = \frac{RT}{zF} \ln K - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_M a_A^{z-}}{a_{MA}} \quad (X.5.7)$$

После преобразования получим:

$$e_{A^{z-}/MA, M} = \frac{RT}{zF} \ln K \frac{a_{MA}}{a_M} - \frac{RT}{zF} \ln a_A^{z-} \quad (X.5.8)$$

Концентрации (активности) металла M и твердой фазы MA равны единице. Поэтому при $T = \text{const}$ первый член правой части (X.5.8) — постоянная величина, которую обозначим через $e_{A^{z-}/MA, M}^0$ (стандартный электродный потенциал), откуда

$$e_{A^{z-}/MA, M} = e_{A^{z-}/MA, M}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}} \quad (X.5.9)$$

Из (X.5.9) следует, что величина потенциала электрода второго рода зависит только от концентрации анионов труднорастворимого соединения в растворе. Величины потенциалов электродов

второго рода сохраняются постоянными, хорошо воспроизводимыми, и поэтому эти электроды используют в качестве стандартных электродов сравнения при измерении электродных потенциалов. Наиболее широко используются каломельный, хлор-серебряный и ртутно-сульфатный электроды.

Каломельный электрод (полуэлемент) представляет собой сосуд (левый полуэлемент на рисунке 71), на дне которого находится слой очищенной ртути толщиной 4 — 5 мм. На поверхность ртути наносят слой каломельной пасты 3. Сверху пасту заливают нагретым насыщенным раствором хлорида калия 5 так, чтобы после охлаждения каломельная паста покрылась слоем кристаллов хлорида калия толщиной 1,5—2,0 см. Ток от ртути отводится с помощью платиновой проволоки 2, впаянной в стеклянную

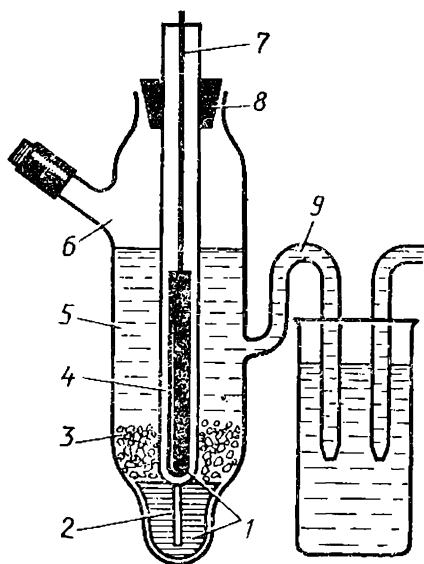
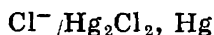


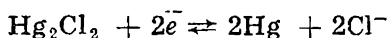
Рис. 71. Каломельный электрод (полуэлемент):

1 — ртуть; 2 — платиновая проволока; 3 — паста; 4 — стеклянная трубка; 5 — раствор электролита; 6 — трубка для заливки раствора; 7 — медная проволока; 8 — пробка; 9 — стеклянный сифон.

трубку 4. Платиновая проволока должна быть полностью погружена в ртуть. Каломельную пасту готовят из хорошо очищенной каломели Hg_2Cl_2 , нескольких капель ртути и насыщенного раствора хлорида калия. Схематически каломельный электрод можно записать так:



На электроде происходит реакция



Потенциал электрода определяется только концентрацией ионов хлора. В практике используют каломельные электроды с насыщенным, нормальным и децинормальным растворами хлорида калия. Величины потенциалов этих электродов по водородной шкале приведены ниже.

Насыщенный раствор хлорида калия:

$$e_{\text{Cl}^- / \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = 0,2438 - 6,5 \cdot 10^{-4}(t - 25) \quad (\text{X.5.10})$$

Нормальный (1 н.) раствор

$$e_{\text{Cl}^- / \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = 0,2828 - 2,4 \cdot 10^{-4}(t - 25) \quad (\text{X.5.11})$$

Децинормальный (0,1 н.) раствор

$$e_{\text{Cl}^- / \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = 0,3365 - 6,0 \cdot 10^{-5}(t - 25) \quad (\text{X.5.12})$$

Наиболее широкое применение получил насыщенный каломельный электрод; он легко готовится, в нем автоматически поддерживается постоянная концентрация хлорида калия. Преимущество децинормального каломельного электрода — существенно меньшая зависимость потенциала от температуры.

Хлор-серебряный электрод представляет собой систему $\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}$. Его потенциал равен:

$$e_{\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}} = e_{\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}}^0 - 0,0001983T \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (\text{X.5.13})$$

При 20 °C

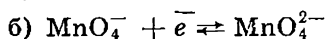
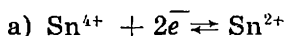
$$e_{\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}} = 0,2256 - 0,05816 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (\text{X.5.14})$$

Ртутно-сульфатный электрод — это система $\text{SO}_4^{2-} / \text{HgSO}_4, \text{Hg}$. При 20 °C его потенциал равен:

$$e_{\text{SO}_4^{2-} / \text{HgSO}_4, \text{Hg}} = 0,61930 - 0,02808 \lg a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (\text{X.5.15})$$

Любые электроды представляют собой окислительно-восстановительную систему. Однако принято называть окислительно-восстановительными электродами (или иначе редокс-электродами) электроды, на которых происходят окислительно-восстановительные реакции, не сопровождающиеся фазовыми переходами. Металл в редокс-электроде не принимает участия в электродной реакции, а выполняет только функцию переносчика электронов (так же как в газовых электродах).

Различают простые редокс-электроды, на которых происходит реакция, приводящая только к изменению заряда ионов (уравнения а и б), и сложные редокс-электроды, на которых происходит изменение состава ионов (уравнения в и г):



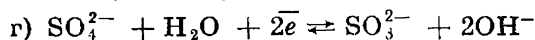
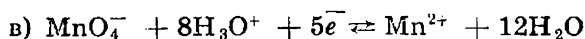
Величины электродных потенциалов этих электродов определяются отношением активности окисленной формы ионов к восстановленной:

$$\text{а) } \varepsilon_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = \varepsilon_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{1}{2} 0,0001983T \lg \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}} \quad (\text{X.5.16})$$

$$\text{б) } \varepsilon_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}} = \varepsilon_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}}^0 + 0,0001983T \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{MnO}_4^{2-}}}, \quad (\text{X.5.17})$$

где $\varepsilon_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0$ и $\varepsilon_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}}^0$ — стандартные окислительно-восстановительные потенциалы.

В реакциях на сложных редокс-электродах обычно принимают участие ионы водорода, ионы OH^- или молекулы воды:



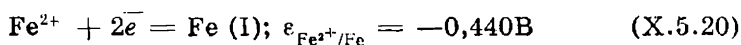
Потенциалы редокс-электродов, на которых происходят реакции в и г, равны:

$$\text{в) } \varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,0001983T}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}}^{12}} \quad (\text{X.5.18})$$

$$\text{г) } \varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,0001983T}{2} \lg \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{SO}_3^{2-}} a_{\text{OH}^-}^2} \quad (\text{X.5.19})$$

Величина окислительно-восстановительного потенциала является мерой восстановительной или окислительной способности раствора. Чем сильнее восстановительные свойства раствора, тем более отрицательный потенциал приобретает электрод, и наоборот.

Рассмотрим случай, когда на поверхности электрода наряду с окислительно-восстановительными реакциями, не сопровождающимися фазовыми превращениями, происходят реакции перехода металла в раствор. Например, на границе железного электрода с раствором, содержащим ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , могут происходить три электродные реакции, каждая из которых характеризуется своим значением электродного потенциала:



$$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Fe (II)}; \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = -0,036 \text{ В} \quad (\text{X.5.21})$$

$$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+} \text{ (III)}; \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,771 \text{ В} \quad (\text{X.5.22})$$

Все три потенциала связаны между собой уравнением, которое получило название «правило Лютера». Оно основано на том, что если система переходит из одного состояния в другое обратимо и изотермически, то изменение энергии Гиббса ΔG не зависит от путей перехода. Переход $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ может происходить непосредственно (путь I) или через промежуточные стадии $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ и далее $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (путь II). Изменения энергии Гиббса для этих путей перехода равны соответственно:

$$\Delta G_{\text{I}} = -z_1 F \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} \quad (\text{X.5.24})$$

$$\Delta G_{\text{II}} = -z_2 F \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - z_3 F \varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}, \quad (\text{X.5.25})$$

где z_1, z_2, z_3 — числа электронов, принимающих участие в реакциях ($z_1 = 3; z_2 = 1; z_3 = 2$). Так как

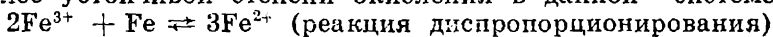
$$\Delta G_{\text{I}} = \Delta G_{\text{II}}, \text{ то } z_2 F \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} \quad (\text{X.5.26})$$

$$z_1 F \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = z_2 F \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + z_3 F \varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$$

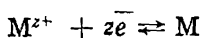
Если известны потенциалы $\varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$ и $\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$, то можно из (X.5.26) вычислить $\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}$. Такой способ особенно важен для случаев, когда непосредственно нельзя определить потенциалы одной из электродных реакций экспериментально. Так, в частности, не удастся определить потенциал электродной реакции $\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Fe}$, так как параллельно (и преимущественно) происходит реакция $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Из (X.5.26) находим:

$$\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = \frac{\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 2\varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}}{3} \quad (\text{X.5.27})$$

Из значений потенциалов (X.5.20), (X.5.21) и (X.5.22) вытекает, что железо при растворении будет переходить в раствор в основном в виде ионов Fe^{2+} , а ион Fe^{3+} в присутствии железного электрода прореагирует с ним, стремясь к образованию наиболее устойчивой степени окисления в данной системе:



Существуют также амальгамные электроды, которые представляют собой полуэлементы, в которых амальгама какого-либо металла находится в контакте с раствором, содержащим его ионы M^{z+}/M , Hg. Для большинства амальгам ртуть не принимает участие в электродной реакции, и соответственно потенциал амальгамного электрода определяется реакцией



Величина потенциала зависит от активности (концентрации)

металла в амальгаме и от активности ионов металла в растворе:

$$\varepsilon_{M^{z+}/M, Hg} = \varepsilon^0 + \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M(Hg)}} \quad (X.5.28)$$

Амальгамные электроды широко используются в промышленности и в лабораторной практике.

Так, 12,5%-ная амальгама кадмия входит в состав полуэлемента нормального кадмиевого элемента (элемента Вестона), применяемого в качестве эталона при измерении ЭДС. Потенциал кадмиевого амальгамного электрода равен:

$$\varepsilon_{Cd^{2+}/Cd(Hg)} = \varepsilon^0 + \frac{2,303RT}{2F} \lg \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd(Hg)}} \quad (X.5.29)$$

Ртуть с некоторыми металлами образует интерметаллические соединения. В этом случае расчет потенциала амальгамного электрода усложняется.

Т а б л и ц а 3. Стандартные электродные потенциалы при 25 °С

Электрод	Электродная реакция	Величина стандартного потенциала, В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⁻ → Li	-3,024
K ⁺ /K	K ⁺ + e ⁻ → K	-2,924
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻ → Ba	-2,90
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ → Ca	-2,87
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ⁻ → Na	-2,714
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ → Al	-1,67
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ + 2e ⁻ → Ti	-1,75
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ → Mn	-1,05
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ → Zn	-0,762
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ → Cr	-0,71
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ → Fe	-0,441
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ → Cd	-0,402
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ → Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ → Ni	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ → Sn	-0,140
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ → Pb	-0,136
H ⁺ /H ₂ , Pt	H ⁺ + e ⁻ → $\frac{1}{2}$ H ₂	±0,000
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu	+0,345
OH ⁻ /O ₂ , Pt	$\frac{1}{2}$ O ₂ + H ₂ O + 2e ⁻ → 2OH ⁻	+0,401
Hg ₂ ²⁺ /Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ → 2Hg	+0,789
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	+0,799
Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ → Pt	+1,2
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ → Au	+1,50
F/F ₂ , Pt	F ₂ + 2e ⁻ → 2F	+2,87

§ 6. ДИФФУЗИОННЫЙ И МЕЖЖИДКОСТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛЫ

На границе двух неодинаковых растворов всегда возникает разность потенциалов, которая называется диффузионным потенциалом. Возникновение диффузионного потенциала связано с неодинаковой подвижностью катионов и анионов, находящихся в растворе. Величина диффузионных потенциалов обычно не превышает нескольких десятков милливольт. Поэтому в технической электрохимии, как правило, их не учитывают. Однако при точных электрохимических измерениях принимают специальные меры для максимального уменьшения диффузионных потенциалов.

Рассмотрим причины возникновения диффузионного потенциала на примере двух граничащих растворов сульфата меди разной концентрации. Ионы Cu^{2+} и SO_4^{2-} будут диффундировать через границу раздела из более концентрированного раствора в менее концентрированный. Скорости перемещения (подвижности) ионов Cu^{2+} и SO_4^{2-} неодинаковы; соответственно отличаются и скорости их диффузии. Подвижность ионов SO_4^{2-} больше подвижности ионов Cu^{2+} . В результате этого на границе раздела растворов со стороны раствора с меньшей концентрацией возникает избыток отрицательных ионов (SO_4^{2-}), а в более концентрированном — избыток положительных ионов. Возникает разность потенциалов. Наличие избыточного отрицательного заряда на границе раздела будет тормозить движение ионов SO_4^{2-} и ускорять движение ионов Cu^{2+} . В каждый последующий момент по мере роста потенциала это тормозящее воздействие на ионы SO_4^{2-} будет уменьшаться, а ускоряющее на ионы Cu^{2+} будет возрастать, и при некотором значении потенциала скорости SO_4^{2-} и Cu^{2+} станут одинаковыми; установится стационарное значение диффузионного потенциала.

Теория диффузионного потенциала была развита М. Планком (1890 г.), а впоследствии Гендерсоном (1907 г.). Полученные ими формулы расчета диффузионного потенциала весьма сложны. Решение значительно упрощается, если диффузионный потенциал возникает на границе двух растворов с разными концентрациями c_1 и c_2 одного и того же электролита. В этом случае диффузионный потенциал ϵ_d равен:

$$\epsilon_d = \frac{2,303RT}{F} \cdot \frac{u-v}{u+v} \lg \frac{c_1}{c_2}, \quad (\text{X.6.1})$$

где u и v — подвижности катиона и аниона. Для концентрированных растворов отношение концентраций $\frac{c_1}{c_2}$ в (X.6.1) следует заменить отношением активностей $\frac{a_1}{a_2}$.

Простая формула получается для расчета потенциала на

границе растворов равных концентраций бинарных электролитов с общим катионом или анионом (например, растворов NaCl и KCl или растворов KCl и KNO₃ равных концентраций). В первом случае

$$e_d = \frac{2,303RT}{F} \cdot \lg \frac{u_1 + v}{u_2 + v}, \quad (\text{X.6.2})$$

где u_1 и u_2 — подвижности ионов Na⁺ и K⁺, v — подвижность Cl⁻. Во втором случае

$$e_d = \frac{2,303RT}{F} \cdot \lg \frac{u + v_1}{u + v_2}, \quad (\text{X.6.3})$$

где u — подвижность иона K⁺, v_1 и v_2 — подвижности ионов Cl⁻ и NO₃⁻. Отношение $\frac{u_1 + v}{u_2 + v}$ (или $\frac{u + v_1}{u + v_2}$) в (X.6.2) и (X.6.3) можно заменить отношением эквивалентных электрических проводимостей λ_1/λ_2 , так как $\lambda = (u + v)F$:

$$e_d = \frac{2,303RT}{F} \lg \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \quad (\text{X.6.4})$$

Диффузионные потенциалы возникают при неравновесных процессах диффузии, поэтому они необратимы. Их величина зависит от характера границы двух соприкасающихся растворов, от величины сосудов и их конструкций. Наличие этих потенциалов в электрохимических системах препятствует точному измерению ЭДС. Поэтому используют методы, позволяющие сводить к минимуму величины диффузионного потенциала и соответственно уменьшать ошибку измерения ЭДС. С этой целью между обоими растворами, в полуэлементах включают промежуточный раствор с возможно более близкими величинами подвижностей u и v (например, KCl или KNO₃).

Разность потенциалов возникает и на границе соприкосновения несмешивающихся жидкостей, в которых растворены электролиты. Положительные и отрицательные ионы, из которых состоит электролит, в этих растворителях распределяются неодинаково, их коэффициенты распределения не совпадают. Поэтому на границе раздела жидкостей возникает скачок потенциала, который препятствует неодинаковому распределению катионов и анионов в обоих растворителях. В общем объеме каждой фазы количество катионов и анионов практически одинаково. Оно будет отличаться только на поверхности раздела фаз.

Диффузионные и межжидкостные потенциалы играют большую биологическую роль. Их возникновение не связано с металлическими электродами. Именно межфазные и диффузионные потенциалы (которые в живых организмах называются биопотенциалами) порождают биотоки. Приведем некоторые примеры. В теле некоторых рыб (электрических скатов, электрических угрей) последовательное соединение большого количества

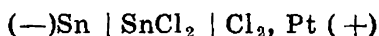
специализированных клеток создает разность потенциалов до 450В, которую рыбы используют для защиты и нападения. Биопотенциалы чувствительны к физиологическим изменениям в клетках, органах. На этом основано применение методов электрокардиографии и электроэнцефалографии (измерение биотоков сердца и мозга).

§ 7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ С ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ (ХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ)

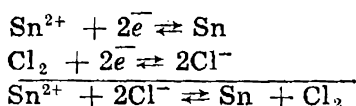
Все электрохимические системы можно условно подразделить на системы с химической реакцией и системы без химической реакции. К первым относятся системы, в которых при протекании электрического тока на электродах протекают различные химические реакции. В таких системах (химических цепях) электрическая энергия генерируется за счет суммарной энергии, освобождающейся на электродах.

К электрохимическим системам без химической реакции относятся системы, в которых при протекании тока происходят только одинаковые противоположно направленные окислительно-восстановительные реакции. К их числу относятся концентрационные цепи, которые будут рассмотрены в следующем параграфе, и аллотропные цепи. В аллотропных цепях электроды изготовлены из аллотропных модификаций одного и того же металла, они погружены в раствор собственных ионов; различие химических потенциалов (и, следовательно, активностей) этих электродов порождает возникновение ЭДС.

Рассмотрим электрохимические системы с химической реакцией (химические цепи), которые подразделяют на простые и сложные. К простым химическим цепям относятся системы, в которых реакции на электродах протекают только вследствие различий свойств электродов, погруженных в один и тот же раствор. Один из электродов при этом обратим по отношению к катионам, другой — относительно анионов. Например:



На электродах протекают реакции



Потенциал правого электрода равен:

$$E_{Cl^-/Cl_2} = E_{Cl^-/Cl_2}^0 + \frac{2,303RT}{2F} \lg \frac{P_{Cl_2}}{a_{Cl^-}^2}, \quad (X.7.1)$$

где p_{Cl_2} — парциальное давление хлора. Потенциал левого электрода

$$\varepsilon_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = \varepsilon_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 + \frac{2,303RT}{2F} \lg a_{\text{Sn}^{2+}} \quad (\text{X.7.2})$$

ЭДС рассматриваемой цепи

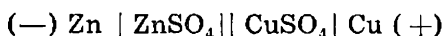
$$E = \varepsilon_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0 - \varepsilon_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 + \frac{2,303RT}{2F} \lg \frac{p_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2 a_{\text{Sn}^{2+}}} \quad (\text{X.7.3})$$

Так как $a_{\text{Cl}^-}^2 + a_{\text{Sn}^{2+}} = a_{\pm}^3 \text{SnCl}_2$ представляет собой среднюю ионную активность электролита, то можно записать:

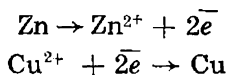
$$E = \varepsilon_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0 - \varepsilon_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 + \frac{2,303RT}{2F} \lg a_{\text{Cl}^-}^2 \quad (\text{X.7.4})$$

Как видно из (X.7.4), ЭДС простой химической цепи зависит от природы электродов и от средней ионной активности электролита.

К сложным электрохимическим системам (химическим цепям) относятся системы, в которых одинаковые или различные металлические электроды погружены в различные по составу электролиты. Примером может служить цепь



На электродах протекают реакции



Потенциалы электродных реакций

$$\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{2,303RT}{2F} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} \quad (\text{X.7.5})$$

$$\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{2,303RT}{2F} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} \quad (\text{X.7.6})$$

ЭДС цепи равна:

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{2,303RT}{2F} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (\text{X.7.7})$$

Как следует из (X.7.7), ЭДС сложных химических цепей определяются разностью стандартных потенциалов электродов и активностью потенциал-определяющих ионов (т. е. ионов, обратимых по отношению к электродам).

Рассмотрим более подробно процессы, протекающие при замыкании химической цепи $(-)\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu} (+)$ (рис. 72). Цепь (элемент) состоит из цинковой пластинки, погруженной в раствор сульфата цинка, и медной пластинки, погруженной в раствор сульфата меди. Полуэлементы соедине-

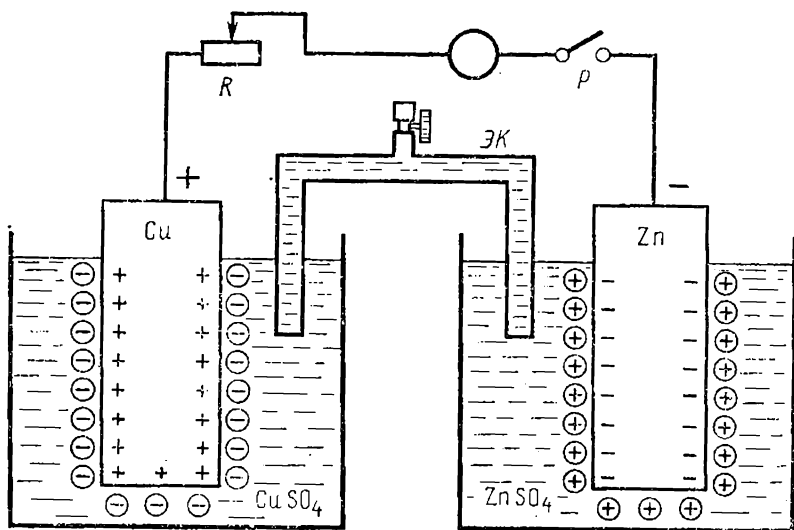


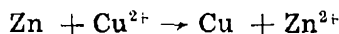
Рис. 72. Схема медно-цинкового элемента.

ны электролитическим ключом, который позволяет ионам перемещаться из одного полуэлемента в другой. В то же время растворы сульфата меди и сульфата цинка не смешиваются. Если электрическая цепь, как показано на схеме, разомкнута, то в двойном слое наступает электродное равновесие. Распределение зарядов показано на схеме.

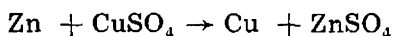
Если замкнуть цепь с помощью рубильника P , то в ней потечет ток. Электроны с места, где плотность отрицательного заряда выше (т. е. от цинковой пластинки), будут перемещаться к медной пластинке, где плотность отрицательного заряда меньше. В результате этого нарушится электродное равновесие. Избыток отрицательных зарядов в цинковой пластинке уменьшится. Это приведет к увеличению скорости перехода ионов цинка в раствор v_1 и уменьшению скорости v_2 (перехода Zn^{2+} из раствора в металл). Увеличится разность $v_1 - v_2$, которая в состоянии равновесия равна нулю. В результате новая порция ионов Zn^{2+} перейдет из металла в раствор; это опять приведет к увеличению избытка отрицательного заряда в цинковой пластинке, и все повторится вновь. В результате цинк будет непрерывно растворяться, а в цепи будет непрерывно протекать электрический ток.

Непрерывное перемещение электронов от цинковой пластинки к медной возможно только благодаря тому, что на последней происходит непрерывное связывание электронов (восстановительный процесс) — восстановление ионов меди. Таким образом, будет непрерывно происходить растворение цинка на от-

рицательном и выделение меди на положительном полюсе элемента. Суммарная реакция в ионной форме



или в молекулярной форме



Химическая энергия, которая освобождается при протекании этой реакции, превращается в электрическую.

§ 8. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЦЕПИ

Различают два типа концентрационных элементов — с переносом и без переноса ионов. Простейший концентрационный элемент с переносом ионов состоит из двух одинаковых металлических электродов, погруженных в раствор с различными концентрациями ионов данного металла. Указанные растворы находятся в одном сосуде и разделены пористой перегородкой, проницаемой для ионов, или находятся в различных сосудах, соединенных между собой электролитическим ключом. Схема такого элемента представлена на рисунке 73.

Левый медный электрод, погруженный в более концентрированный раствор ($c_1 > c_2$), приобретает более положительный потенциал, чем правый. Электродные реакции, которые протекают при работе этого элемента, можно в общем виде изобразить схемой:

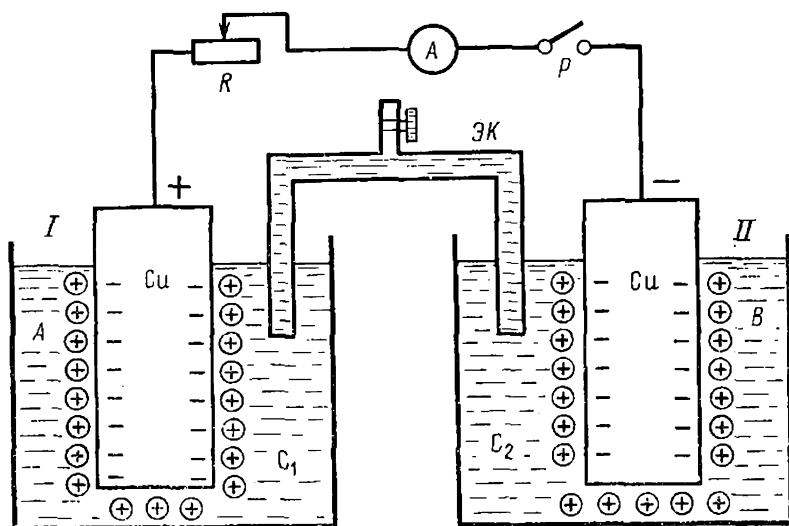
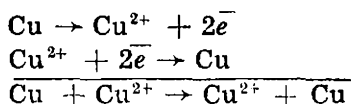


Рис. 73. Схема концентрационного элемента.



Естественно, что тепловой эффект такой реакции равен нулю. Движущей силой в элементе является разность концентраций. При работе такого элемента медный электрод растворяется в менее концентрированном растворе, а в более концентрированном растворе ионы меди, разряжаясь, внедряются в металл. Это приводит к выравниванию концентраций, за счет чего и возникает электрическая энергия. Работа процесса, связанная с выравниванием концентраций (активностей), равна:

$$W_{\text{макс}} = -\Delta G = 2,303RT \lg \frac{a_2}{a_1} \quad (\text{X.8.1})$$

Эта работа полностью превращается в электрическую энергию

$W_{\text{макс}} = zFE$. Отсюда следует:

$$E = \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{a_2}{a_1} \quad (\text{X.8.2})$$

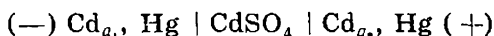
Эту формулу можно вывести так же, воспользовавшись общим уравнением (X.7.7):

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{2,303RT}{zF} \lg a_2 - \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \frac{2,303RT}{zF} \lg a_1 \quad (\text{X.8.3})$$

Из (X.8.3) непосредственно следует (X.8.2). Как видно из (X.8.2), ЭДС концентрационного элемента не зависит от природы металла, а только от соотношения активностей (концентраций) ионов в обоих полуэлементах и от величины их заряда z .

При измерении ЭДС концентрационных элементов следует учитывать диффузионный потенциал, который возникает на границе двух растворов разной концентрации.

Концентрационные элементы без переноса ионов состоят из двух электродов — твердых сплавов или амальгам, — одинаковых по своей природе, отличающихся по содержанию активного вещества. Оба электрода погружены в один и тот же раствор, содержащий ион активного вещества. Существенное отличие таких элементов — отсутствие границы между жидкими фазами и, следовательно, диффузионного потенциала, искажающего результат измерения ЭДС. Примером такого элемента может служить кадмиевый амальгамный элемент



При работе такого элемента происходит перенос кадмия от более концентрированной амальгамы к менее концентрированной. ЭДС такого элемента (при $a_1 > a_2$) равна:

$$E = \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{a_1}{a_2} \quad (\text{X.8.4})$$

Формула (X.8.4) справедлива только при условии, что металлы, входящие в состав сплава (или амальгамы), не образуют химических соединений.

§ 9. ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ. ЭТАЛОННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭЛЕКТРОДЫ СРАВНЕНИЯ

Электродвижущую силу гальванических элементов измеряют с помощью так называемой компенсационной схемы. Принцип компенсации заключается в том, что ЭДС исследуемого элемента уравнивается противоположным по направлению падением напряжения, создаваемым аккумулятором на определенном сопротивлении (рис. 74). При этом ток в цепи исследуемого элемента равен нулю, что соответствует требованиям обратимости. Аккумулятор Ак замкнут калиброванной проволокой АВ, имеющей большое сопротивление, натянутой вдоль линейки с равномерной шкалой (реохорд). Калиброванный провод имеет одинаковое сечение по всей длине. Поэтому падение напряжения на любом ее отрезке АС (E_{AC}) относится к общему падению потенциала на проволоке АВ ($E_{AB}=E_{Ак}$), как длина АС к длине АВ:

$$\frac{E_{AC}}{E_{Ак}} = \frac{AC}{AB} \quad (X.9.1)$$

Боковая цепь состоит из элемента, величина ЭДС которого E_x подлежит измерению, и гальванометра Г, который фиксирует наличие электрического тока в боковой цепи. Боковая цепь заканчивается подвижным контактом, который легко передвигается вдоль проволоки АВ.

При измерении подвижный контакт передвигают и находят точку компенсации — положение контакта (например, точку С), при котором гальванометр показывает отсутствие тока в боковой цепи. В момент компенсации ЭДС исследуемого элемента

E_x равна падению напряжения аккумулятора на отрезке проволоки АС. Из (X.9.1) следует:

$$E_x = E_{Ак} \frac{AC}{AB} \quad (X.9.2)$$

Во время работы аккумулятора его ЭДС (напряжение) постепенно снижается. Поэтому время от времени (лучше перед каждым измерением) проверяют и точно измеряют напряжение аккумулятора, сопоставляя его с эталонным источником элект-

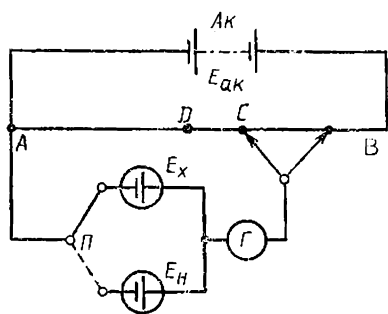


Рис. 74. Схема измерения ЭДС.

рической энергии, который имеет постоянную, неизменяющуюся ЭДС. Таким эталонным источником электрической энергии является нормальный элемент Вестона (нормальный кадмиевый элемент). Его включают в измерительную схему параллельно исследуемому элементу. С помощью переключателя Π в измерительную цепь включают элемент с исследуемой ЭДС (E_x) или элемент Вестона, ЭДС которого обозначим E_H . При включении в цепь элемента Вестона находят точку компенсации D . Тогда аналогично (X.9.2) найдем:

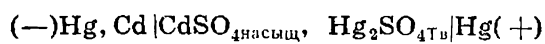
$$E_H = E_{Ак} \cdot \frac{AD}{AB} \quad (X.9.3)$$

Вычислять напряжение аккумулятора не представляется необходимым, так как из (X.9.3) и (X.9.2) следует:

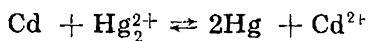
$$E_x = E_H \frac{AC}{AD} \quad (X.9.4)$$

При измерении вначале находят точку компенсации D . Затем включают в цепь исследуемый элемент и находят точку компенсации C , после чего из (X.9.4) вычисляют величину E_x .

Нормальный элемент Вестона представляет собой стеклянный сосуд (рис. 75). В дно каждого колена сосуда впаяна платиновая проволока для подвода электрического тока. На дне одного колена помещена ртуть 1. Над ртутью находится слой пасты 2, состоящей из сульфата кадмия и сульфата ртути Hg_2SO_4 . На дне другого колена помещена амальгама кадмия 3 (12,5%Cd и 87,5% Hg). Сосуд заполнен насыщенным раствором сульфата кадмия 4, в котором находятся кристаллы $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O$. Сверху оба колена герметизированы. Химическая цепь в элементе Вестона может быть записана в форме



Вследствие того что активность кадмия значительно выше активности ртути, амальгама кадмия ведет себя как кадмиевый электрод. При работе элемента Вестона происходит реакция



Обеднение амальгамы кадмия в процессе работы элемента происходит очень медленно. Поэтому величина ЭДС элемента Вестона сохраняется постоянной в течение многих лет. При 20°C она равна 1,01830 В. При температуре $t^\circ C$ его ЭДС E_t определяется по формуле

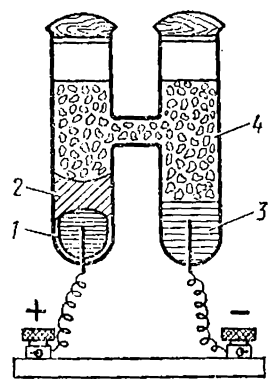


Рис. 75. Элемент Вестона:

- 1 — ртуть; 2 — паста;
- 3 — амальгама кадмия;
- 4 — насыщенный раствор.

$$E_t = 1,01830 - 4,06 \cdot 10^{-5} (t - 20) - 9,5 \cdot 10^{-7} (t - 20)^2 + 1 \cdot 10^{-8} (t - 20)^3 \quad (\text{X.9.5})$$

При измерении электродных потенциалов, как было указано выше, образуют цепь из стандартного водородного электрода (полуэлемента) и электрода, потенциал которого нужно измерить. Однако практически водородный электрод неудобен в работе. Надо иметь источник водорода, тщательно очищать водород, поступающий в полуэлемент, поддерживать постоянным его давление. Все это создает экспериментальные трудности. Поэтому вместо водородного электрода используют другие, более удобные электроды с постоянным значением потенциала. Наиболее широко применяют каломельный и хлор-серебряный электроды.

§ 10. ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ pH

Потенциал водородного электрода равен $\varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 2,303RT \lg a_{\text{H}^+}$ (X.5.6), или, иначе,

$$\varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,000198T \text{ pH} \quad (\text{X.10.1})$$

Уравнение (X.10.1) непосредственно связывает величину потенциала водородного электрода с величиной pH раствора. Эта связь лежит в основе электрометрического определения pH.

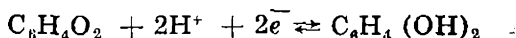
Для определения pH собирают цепь (гальванический элемент) из каломельного (или хлор-серебряного) электрода с водородным, который заполняют исследуемым раствором. Измеряют ЭДС элемента и, используя данные о потенциале каломельного электрода, вычисляют pH из уравнения

$$E = \varepsilon_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} - \varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varepsilon_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} + 0,000198 T \text{ pH} \quad (\text{X.10.2})$$

Электрометрический метод определения pH широко используется в химии, биологии, биохимии благодаря высокой точности, а также потому, что этот метод дает возможность определять pH без изменения состава и свойств исследуемых растворов. Практически водородным электродом, как уже отмечалось, пользоваться неудобно, поэтому используют индикаторные электроды, которые дают возможность обойтись без водорода. К числу таких электродов относятся стеклянный, хингидронный и некоторые другие электроды.

Хингидронный электрод относится к числу окислительно-восстановительных электродов. В раствор, pH которого подлежит определению, вводят платиновый электрод и хингидрон до насыщения. Хингидрон $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ распадается на эквимольные количества хинона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ и гидрохинона

$C_6H_4(OH)_2$. При этом устанавливается электродное равновесие:



Потенциал хингидронного электрода равен:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{2,303RT}{2F} \lg \frac{a_X a_{H^+}^2}{a_{rX}} \quad (X.10.3)$$

Активности хинона и гидрохинона практически равны: $a_X = a_{rX}$. Поэтому (X.10.3) преобразуется в

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - 0,000198 T \text{ рН} \quad (X.10.4)$$

Величина ε^0 равна:

$$\varepsilon^0 = 0,699 + 7,4 (25 - t) \cdot 10^{-4} \text{ В} \quad (X.10.5)$$

В щелочных растворах хингидронный электрод неприменим.

Стекло́нный электрод представляет собой трубку, на конец которой наплавляют стеклянный шарик из специального стекла с толщиной стенок 0,01—0,001 мм. Шарик заполняется обычно 0,1 н. раствором соляной кислоты, в которую погружен хлор-серебряный электрод (рис. 76). Стеклянный электрод погружают в раствор, величину рН которого измеряют и в качестве электрода сравнения применяют каломельный (или хлор-серебряный) электрод. Суммарный потенциал стеклянного электрода ε складывается из трех скачков потенциала — скачка потенциала на границе исследуемый раствор — стекло $\varepsilon_{ст1}$, стекло — раствор соляной кислоты $\varepsilon_{ст2}$ и потенциала хлор-серебряного электрода:

$$\varepsilon_{\text{сумм}} = \varepsilon_{ст1} + \varepsilon_{ст2} + \varepsilon_{Cl^-/AgCl, Ag} \quad (X.10.6)$$

Электрод в целом представляет собой систему:



Между стеклом и раствором происходит обмен ионами водорода, в результате которого устанавливается равновесие: $H^+ \rightleftharpoons H_{ст}^+$

Потенциал стеклянного электрода (на границе стекло — раствор) можно записать в виде

$$\varepsilon_{ст} = \varepsilon_{ст}^0 + 2,303RT \lg \frac{a_{H^+}}{a_{H^+}_{ст}} \quad (X.10.7)$$

В реакции обмена ионами принимают участие также ионы щелочных металлов (лития, натрия,

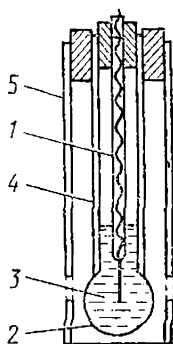
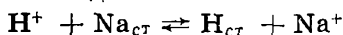


Рис. 76. Стеклянный электрод:

1 — внутренний хлор-серебряный электрод; 2 — стеклянная мембрана; 3 — внутренний раствор соляной кислоты; 4 — толстостенная стеклянная трубка; 5 — защитная трубка для шарикового стеклянного электрода.

калия), которые входят в состав стекла, например:



Это несколько осложняет расчет фактического значения потенциала стеклянного электрода. Потенциал хлор-серебряного электрода и потенциал стеклянного электрода, находящегося в контакте с раствором соляной кислоты (обычно 0,1 н. раствор), — постоянные величины. Единственная переменная величина — потенциал, возникающий на границе стекло — исследуемый раствор, который определяется только величиной его рН.

Даже если по обе стороны электродного стекла находятся совершенно одинаковые растворы, то скачки потенциалов, как правило, будут неодинаковыми. Малейшее различие в составе стекла на обеих поверхностях, даже различие во внутренних напряжениях поверхностей стекла, сказывается на величине потенциала, возникает дополнительный скачок потенциала, называемый потенциалом асимметрии. Поэтому каждый стеклянный электрод подвергают специальной калибровке по стандартным буферным растворам с точно определенной величиной рН. Стеклянный электрод наиболее надежный из индикаторных электродов. Его можно применять для измерения рН в широком интервале его значений (0 — 12) в растворах с сильными окислителями и восстановителями.

§ 11. ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ НА ГРАНИЦЕ МЕЖДУ МЕТАЛЛОМ И РАСТВОРОМ ЭЛЕКТРОЛИТА

Процессы электрохимического окисления и восстановления связаны с переносом электрона через поверхностный слой на границе между металлическим электродом и раствором, т. е. через двойной электрический слой.

Двойной электрический слой образуется электрическими зарядами, находящимися на металле, и ионами, несущими заряд противоположного знака, расположенными в растворе электролита вплотную к поверхности металла. Образующийся двойной слой подобен плоскому конденсатору, расстояние между обкладками которого определяется величиной радиусов ионов. Такая упрощенная картина, предложенная Г. Гельмгольцем, справедлива только при больших концентрациях растворов электролитов и больших величинах плотности заряда электрода. В большинстве реализуемых случаев строение двойного слоя отличается от описанного.

В результате электростатического притяжения ионов заряженной поверхностью, с одной стороны, и хаотического теплового движения молекул, с другой стороны, под влиянием которого ионы стремятся равномерно распределиться в растворе, ионная обкладка приобретает диффузное строение. Концентрация ионов, несущих заряд, противоположный заряду

поверхности металла, уменьшается по мере удаления от поверхности, а концентрация ионов, имеющих заряд, одинаковый по знаку с зарядом металла, возрастает по мере удаления от поверхности (рис. 77).

Образующийся в результате такого взаимодействия двойной слой можно подразделить на плотную часть (слой Гельмгольца), образуемую ионами, прилегающими непосредственно к поверхности металла, и диффузную часть (диффузный слой).

В растворах электролитов толщина диффузного слоя составляет несколько нанометров (или доли нанометра). В разбавленных электролитах она может быть существенно больше, а в чистой воде достигает 1000 нм. Плотный двойной слой можно описать уравнением плоского конденсатора:

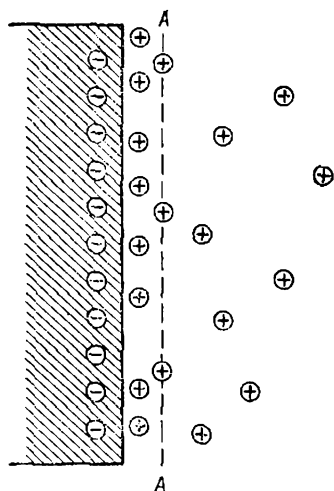


Рис. 77. Схема двойного слоя.

$$C = \frac{q}{\varepsilon^0} = \frac{D}{4\pi\delta}, \quad (\text{X.11.1})$$

где C — емкость, отнесенная к 1 см^2 поверхности, ε^0 — разность потенциалов между металлом и раствором, D — диэлектрическая проницаемость, q — плотность заряда, δ — толщина плотной части двойного слоя.

При экспериментальном измерении емкости двойного слоя поверхность металла и раствор получают от источника электрической энергии некоторые малые количества электричества ΔQ и $-\Delta Q$. Этому соответствует изменение потенциала $\Delta\varepsilon$, которое измеряют. Величина емкости при пересчете на единицу поверхности равна:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta\varepsilon} = \frac{\Delta q}{\Delta\varepsilon}$$

При малых амплитудах переменного тока можно приближенно считать, что $\frac{\Delta q}{\Delta\varepsilon} = \frac{dq}{d\varepsilon}$. Величину $\frac{dq}{d\varepsilon}$ называют дифференциальной емкостью.

Величина поверхностного натяжения на границе металл — раствор изменяется при наложении потенциала. Это позволяет определять емкость двойного слоя по изменению зависимости поверхностного натяжения σ на границе металл — раствор от потенциала. Кривая, описывающая указанную зависимость, называется электрокапиллярной кривой (рис. 78). Дифференциальное уравнение электрокапиллярной кривой, полученное термодинамическим путем (см. § 16 главы I), имеет вид:

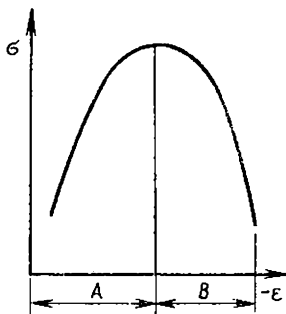


Рис. 78. Электрокапиллярная кривая: область *A* — двойной слой из анионов; область *B* — двойной слой из катионов.

быть использован только для жидких металлов. Метод измерения дифференциальной емкости имеет более широкую область применения: он пригоден и для твердых металлов.

Из (X.11.2) следует, что при потенциале, соответствующем максимуму электрокапиллярной кривой, плотность заряда $q = 0$. Этот потенциал получил название потенциала нулевого заряда. Его роль будет подробно рассмотрена в § 14 этой главы.

Для ртутного катода, заряженного отрицательно при ионной обкладке, образованной катионами, емкость составляет ~ 18 мкф/см². При анионной обкладке значение емкости приблизительно в два раза больше. Известно, что ионы в растворе сольватированы. Если гидратная оболочка ионов при приближении к поверхности электрода не подвергалась бы деформации, то расстояние между центром иона и поверхностью металла равнялось бы сумме толщины гидратной оболочки и радиуса иона. В действительности вблизи поверхности происходит деформация гидратной оболочки. Значительно легче и больше деформируется гидратная оболочка анионов, у которых энергия гидратации меньше, чем у катионов. Поэтому величина емкости при анионной обкладке двойного слоя больше, чем при катионной.

Общая толщина двойного слоя $\delta_0 = \delta + \lambda$, где δ — толщина плотной части двойного слоя, а λ — толщина диффузной части.

При больших концентрациях электролита $\lambda \rightarrow 0$ и $\delta_0 \approx \delta$. Толщина диффузной части двойного слоя возрастает с уменьшением концентрации электролита и повышением температуры. При равных температуре и концентрации толщина диффузной части тем больше, чем меньший заряд несут ионы, концентрирующиеся в двойном слое.

$$\frac{d\sigma}{d\epsilon} = -q \quad (\text{X.11.2})$$

Уравнение (X.11.2) позволяет по наклону касательной к электрокапиллярной кривой определить заряд двойного слоя.

Продифференцировав уравнение (X.11.2) по ϵ , найдем:

$$\frac{\partial q}{\partial \epsilon} = -\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \epsilon^2} \quad (\text{X.11.3})$$

Таким образом, дифференциальная емкость равна второй производной поверхностного натяжения по потенциалу, взятой с обратным знаком. Метод измерения капиллярных кривых может

Впервые количественные расчеты зависимости плотности заряда от концентрации электролита в растворе и потенциала электрода, учитывающие диффузный характер двойного слоя, были выполнены Ж. Гуи. Поэтому диффузную часть двойного слоя принято называть слоем Гуи. В своих расчетах Ж. Гуи рассматривал ионы как точечные заряды. Позднее было показано, что такое представление совершенно неприменимо для плотной части двойного слоя, так как центр иона не может подойти к поверхности металла на расстояние меньше, чем его радиус. Отсюда, в частности, вытекает, что в плотном слое потенциал изменяется линейно с расстоянием и, следовательно, градиент потенциала в этом слое сохраняет постоянную величину ψ/δ (где ψ — изменение потенциала в двойном слое (рис. 79)). Изменение потенциала ψ_1 в диффузном слое происходит по некоторой кривой. Это изменение представляет собой разность потенциалов между границей плотной части двойного слоя AA и точкой в растворе, в которой концентрации $c_a = c_k$. Общая разность потенциалов между металлом и электролитом ε^0 равна: $\varepsilon^0 = \psi + \psi_1$.

На характер изменения потенциала в двойном слое может оказывать влияние специфическая адсорбция. Если поверхность металла заряжена отрицательно, а катионы легко адсорбируются поверхностью металла вследствие специфических сил не электростатического характера, то заряд положительных ионов, непосредственно примыкающих к электроду, может численно превысить отрицательный заряд поверхности. В этом случае в диффузном слое окажется избыток анионов, которые будут притягиваться к слою катионов. Характер изменения потенциала в двойном слое для такого случая представлен на рисунке 80. Из этого рисунка видно, что потенциалы ε^0 и ψ могут быть

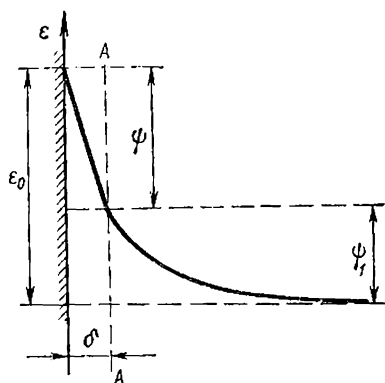


Рис. 79. Изменение потенциала в плотной и диффузных частях двойного слоя. Линия AA — граница между плотным и диффузным слоем.

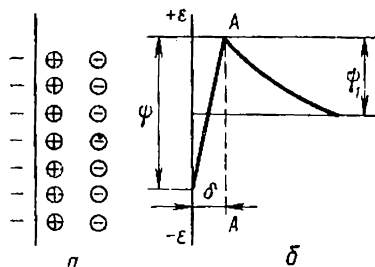


Рис. 80. Схема строения двойного слоя при специфической адсорбции катионов (а); изменение потенциала в плотной и диффузных частях двойного слоя (б).

\ominus противоположны по знаку, но равенство $\epsilon^0 = \psi_1 + \psi$ сохраняет свою силу.

На строение двойного слоя и на его емкость оказывает влияние специфическая адсорбция поверхностно-активных органических молекул. Они внедряются между поверхностью металла и ионами плотной части двойного слоя. В результате емкость двойного слоя снижается вследствие увеличения расстояния между поверхностью металла и центрами ионов δ , а также в связи с более низкой величиной диэлектрической проницаемости D . Могут адсорбироваться и полярные молекулы растворителя, которые, адсорбируясь на поверхности металла, могут вытеснять ионы из обкладки двойного слоя, отодвигая их на более далекое расстояние от поверхности (рис. 81).

Рис 81. Схема строения двойного слоя при адсорбции полярных молекул.

Протекание тока в цепи, изменяя концентрацию электронов на поверхности, приводит к изменению потенциала ϵ^0 , что в свою очередь вызывает изменение в двойном слое. Допустим, что поверхность металла заряжена положительно и соответственно некоторое количество анионов находится в плотной части двойного слоя. Если проводить электролиз так, чтобы к электроду подводились электроны, то положительный заряд металла станет меньше; соответственно меньше станет и число анионов в плотной части двойного слоя, уменьшится и величина потенциала ϵ^0 . Если увеличивать постепенно скорость подвода электронов, то будет меняться величина потенциала ϵ^0 и уменьшаться количество анионов в плотной части двойного слоя. Наконец, при некотором значении потенциала концентрация анионов станет равной нулю, ионный двойной слой исчезнет. Потенциал, отвечающий этому состоянию, называется потенциалом нулевого заряда.

§ 12. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Все формулы для расчета электродвижущей силы и электродных потенциалов были выведены при условии термодинамической обратимости процессов, т. е. для условий равновесия, когда величина тока близка к нулю: $I \rightarrow 0$. В реальных электрохимических процессах при электролизе или при работе гальванических элементов величина тока всегда существенно отличается от нуля. Такие процессы протекают в условиях термодинамической необратимости.

В соответствии со вторым началом термодинамики только при обратимых процессах работа химического процесса W_x полностью превращается в электрическую W_e . При необратимых процессах, когда электрохимическая система генерирует элек-

трическую энергию, т. е. химическая энергия превращается в электрическую, $W_x > W_z$. Если в электрическую систему подводится ток от внешнего источника электроэнергии, под воздействием которого происходят химические реакции (электролиз), то $W_x < W_z$. В технике в обоих случаях стремятся к наиболее выгодным (оптимальным) режимам, чтобы величина электрической энергии, генерированной в гальваническом элементе, максимально приближалась к работе химической реакции в нем, чтобы электрическая энергия, расходуемая при электролизе, была минимальной.

При реальном электролизе разность потенциалов (напряжение) E_p , необходимая для того, чтобы электрохимический процесс протекал с заданной скоростью, складывается из суммы абсолютных скачков потенциала на аноде ϵ_a и на катоде ϵ_k (т. е. алгебраической суммы электродных потенциалов) и падения напряжения в электролите $\Delta\epsilon_z$:

$$E_p = |\epsilon_a| + |\epsilon_k| + \Delta\epsilon_z \quad (\text{X.12.1})$$

Падение напряжения в электролите по закону Ома равно:

$$\Delta\epsilon_z = IR = I\rho \frac{\bar{l}_z}{s_z}, \quad (\text{X.12.2})$$

где I — ток, проходящий через электролит, ρ — удельное сопротивление электролита, \bar{l}_z — эффективная длина пути тока в электролите, s_z — эффективное сечение электролита.

Падение напряжения в электролите является одной из причин неравенства $W_x > W_z$. Другая причина заключается в том, что величина электродных потенциалов при протекании тока в электролизере отличается от их равновесных значений. Скачок потенциала на электроде тем больше, чем больше величина тока, точнее, чем больше плотность тока на аноде $i_a = \frac{I}{s_a}$

и на катоде $i_k = \frac{I}{s_k}$, где s_a и s_k — площади анода и катода.

Изменение величины электродного потенциала под воздействием электрического тока называется электродной поляризацией. Ее величина равна разности между потенциалом электрода при прохождении тока и равновесным потенциалом.

Различают следующие виды поляризации:

1. Поляризация, вызванная замедленностью переноса носителя заряда (электрона или иона) через двойной электрический слой, названа поляризацией (или перенапряжением) разряда. Этот вид поляризации называют также электрохимической поляризацией.

2. Поляризация, связанная с затруднениями, возникающими при образовании новой фазы (образование металлических кристаллов, газовых пузырьков), получила название фазовой

или, в частности, кристаллизационной поляризации (встраивание адсорбированных атомов металла, образовавшихся после разряда, в кристаллическую решетку). Сумму поляризаций разряда и фазовой (или кристаллизационной) поляризации называют часто активационной поляризацией.

3. Поляризация, вызванная замедленным подводом разряжающихся на электроде частиц из общего объема (или отводом образующегося вещества от поверхности электрода). Ее называют диффузионной поляризацией.

4. Поляризация, возникающая в результате малой скорости химической реакции, предшествующей разряду иона (или следующей после разряда), называется реакционной поляризацией.

Диффузионная и реакционная поляризация приводят к изменению концентрации разряжающихся частиц или продуктов реакции вблизи электродов. Поэтому сумму этих поляризаций часто называют концентрационной поляризацией.

Электрохимический процесс, как любой гетерогенный процесс, состоит из ряда последовательных стадий: переноса ионов к поверхности электрода, собственно электрохимического процесса разряда ионов и отвода продуктов электродной реакции от поверхности электрода или образования (достройки) кристаллической решетки. Все стадии взаимосвязаны, и скорости их при установившемся (стационарном) процессе электролиза одинаковы. Однако следует различать стадию, лимитирующую протекание всего процесса в целом, которая имеет минимальную в данных условиях скорость. Скорости остальных стадий, которые могли бы быть большими, не могут превысить скорости медленной стадии, от которой они непосредственно зависят. В зависимости от того, какая из стадий (химическая, диффузионная) ограничивает скорость протекания процесса, различают электрохимическую и диффузионную кинетику.

Рассмотрим электрохимическую кинетику для случая, когда собственно электрохимическая реакция является лимитирующей стадией и практически полностью определяет скорость процесса в целом. Это может быть, например, кинетика электроосаждения меди на медный электрод, погруженный в раствор, содержащий ионы меди. Скорость любой химической гетерогенной мономолекулярной реакции w на поверхности раздела твердая фаза — жидкость, отнесенная к единице площади, равна:

$$w = kce^{-E_{\text{акт}}/RT}, \quad (\text{X.12.3})$$

где c — концентрация реагирующего вещества в жидкой фазе, непосредственно прилегающей к поверхности твердого тела, k — константа скорости химической реакции, $E_{\text{акт}}$ — энергия активации.

Ранее было показано, что скорость электродной реакции

удобно выражать через плотность тока. Соответственно уравнение (X.12.3) можно записать в виде

$$i_k = k_1 c e^{-E_{\text{акт. к}}/RT} \quad (\text{X.12.4})$$

$$i_a = k_2 e^{-E_{\text{акт. а}}/RT}, \quad (\text{X.12.5})$$

где i_k и i_a — катодная и анодная плотность тока, $E_{\text{акт. к}}$ и $E_{\text{акт. а}}$ — энергии активации катодной и анодной реакций. В уравнение (X.12.5) не входит концентрация (активность металла), так как она является величиной постоянной и входит в константу k_2 .

В момент равновесия скорости катодного и анодного процессов одинаковы. Если с помощью внешнего источника электрической энергии изменить величину потенциала на η , сделав его более отрицательным, то скорость катодного процесса будет превышать скорость анодного, так как при изменении величины потенциала электрода уменьшается энергия активации катодного процесса на $\beta z F \eta$ и увеличивается энергия активации анодного процесса на $\alpha z F \eta$.

Величина η , называемая перенапряжением, представляет собой разность потенциалов между потенциалом электрода и равновесным потенциалом, α и β — коэффициенты переноса, которые показывают, какая часть изменения потенциала приходится на изменение энергии активации катодного и анодного процессов. Естественно, что $\alpha + \beta = 1$. Произведения $\beta \eta F$ и $\alpha \eta F$ представляют собой изменения энергии активации, связанные с изменением потенциала на η , отнесенные к 1 моль, z — число электронов, принимающих участие в реакции.

Для данного анодного и катодного процессов энергии активации $E_{\text{акт. а}}$ и $E_{\text{акт. к}}$ являются постоянными величинами, поэтому, учитывая изменение энергии активации, связанное с изменением потенциала, из (X.12.4) и (X.12.5) для раствора постоянной концентрации ($c = \text{const}$) получим:

$$i_k = k'_1 e^{-\alpha z \eta F / RT} \quad (\text{X.12.6})$$

$$i_a = k'_2 e^{\beta z \eta F / RT} \quad (\text{X.12.7})$$

где k'_1 и k'_2 — катодная и анодная плотность тока при равновесии; при этом $i_k = i_a = i_0$.

Учитывая сказанное, можно показать, что

$$i_k = i_0 e^{-\alpha z \eta F / RT} \quad (\text{X.12.8})$$

$$i_a = i_0 e^{\beta z \eta F / RT}, \quad (\text{X.12.9})$$

где i_0 — ток обмена. При равновесии $i_k = i_a = i_0$.

Из (X.12.8) и (X.12.9) следует, что скорость электродной реакции при всех прочих равных условиях (равном перенапряжении, равном коэффициенте переноса, равной температуре) тем больше, чем больше ток обмена i_0 . Суммарная скорость катодной реакции равна: $i_{\text{кс}} = i_k - i_a$. В момент равновесия

$i_k = i_a$ и $i_{kc} = 0$. При небольших значениях перенапряжения $|\eta| < \frac{RT}{F}$, т. е. $|\eta| < 25$ мВ, скорость суммарного процесса получают вычитанием скорости i_k из i_a (или $i_a - i_k$), воспользовавшись (X.12.8) и (X.12.9).

Вычитая (X.12.9) из (X.12.8) и разлагая экспоненту в ряд (учитывая, что $\beta = 1 - \alpha$), получим, ограничившись двумя первыми членами разложения:

$$\eta = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{i_k}{i_a} \quad (\text{X.12.10})$$

Таким образом, при малых перенапряжениях оно находится в линейной зависимости от плотности тока, что согласуется с опытом.

Продифференцировав (X.12.10) по i_k , получим:

$$\frac{d\eta}{di_k} = \frac{RT}{zFi_a} \quad (\text{X.12.11})$$

Из (X.12.11) видно, что производная $\frac{d\eta}{di}$, называемая поляризуемостью, тем меньше, чем больше ток обмена. Поэтому, в частности, при изготовлении электродов сравнения выбирают электроды с большой величиной токов обмена. При достаточно больших сдвигах потенциала в область отрицательных значений скорость анодной реакции i_a становится настолько малой, что ею можно пренебречь. В этом случае $i_{kc} = i_k$, и для расчета скорости суммарной катодной реакции можно воспользоваться уравнением (X.12.8). Аналогично при значительном сдвиге потенциала в область положительных значений для расчета скорости анодного процесса можно воспользоваться (X.12.9). Эти уравнения получили название уравнений частных поляризационных кривых.

Прологарифмировав (X.12.8) и (X.12.9) и проведя несложные преобразования, получим:

$$\eta_k = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \lg i_0 - \frac{2,303RT}{\alpha zF} \lg |i_k| \quad (\text{X.12.12})$$

$$\eta_a = \frac{2,303RT}{\beta zF} \lg i_0 + \frac{2,303RT}{\beta zF} \lg |i_a| \quad (\text{X.12.13})$$

При постоянной температуре оба уравнения могут быть представлены в виде

$$\eta = a + b \lg |i|, \quad (\text{X.12.14})$$

где η — перенапряжение катодной (или анодной) реакции, a и b — константы. Формула (X.12.14) называется формулой Тафеля для процесса разряда ионов водорода. Позднее Л. Н. Фрумкин теоретически показал общий характер этого уравнения.

Из уравнения (X.12.14) следует, что перенапряжение при электрохимической поляризации находится в линейной зависимости от логарифма плотности тока. Константа a изменяется в сравнительно широких пределах в зависимости от природы и состояния поверхности электрода, температуры и состава электролита. Константа b не зависит от природы электрода и, как правило, для данной электродной реакции мало изменяется при изменении других факторов.

Кривые зависимости электродного потенциала от плотности тока (и наоборот) называют поляризационными кривыми. Для их построения постепенно изменяют потенциал и измеряют соответствующие величины тока или, наоборот, изменяют ток и измеряют соответствующие величины потенциала. На основе полученных результатов измерений строят кривую в координатах потенциал, плотность тока. Современная аппаратура позволяет автоматически записывать кривые изменения тока при непрерывном изменении потенциала (потенциодинамические кривые) или, наоборот, изменение потенциала при изменении тока (гальванодинамические кривые).

При выводе уравнений (X.12.6)—(X.12.14) не предполагалось, что весь скачок потенциала происходит в плотной части двойного слоя. Однако фактически разряжаются только те ионы, которые находятся в плотной части двойного слоя. При этом они проходят через поле со скачком потенциала ψ . При учете этого обстоятельства связь между η и i становится более сложной. Толщина диффузной части двойного слоя уменьшается с увеличением концентрации электролита в растворе. Поэтому для достаточно больших концентраций электролита полный скачок потенциала ϵ^0 практически равен скачку потенциала в двойном слое: $\epsilon^0 = \psi$.

§ 13. ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА

При малых плотностях тока, когда скорость электродной реакции мала, концентрация разряжающихся ионов в зоне, прилегающей к поверхности электрода, остается близкой к концентрации в общем объеме. Диффузия из глубины раствора успевает восполнить расход разряжающихся ионов или перенести образующиеся в результате электродной реакции вещества в глубину раствора. Однако при достаточно большой скорости разряда диффузия уже не может компенсировать убыль разряжающихся ионов. В результате в случае разряда катионов произойдет обеднение прикатодного слоя разряжающимися ионами. Аналогичная картина произойдет при разряде анионов.

Если анод растворим, то наблюдается противоположная картина. Ионы металла переходят в раствор и не успевают переноситься диффузией в общий объем раствора. Поэтому при-

анодный слой обогащается ионами растворенного металла. В результате таких концентрационных изменений потенциал катода принимает более отрицательное, а потенциал анода более положительное значение (диффузионная поляризация). К такому же результату может привести, например, медленный распад комплексного иона, который не успевает восполнить убыль в прикатодной (или прианодной) зоне простых ионов, разряжающихся на катоде (реакционная поляризация). Скорость процесса в этом случае будет зависеть не только от скорости разряда, но и от скорости диффузии; поляризационная кривая уже не будет соответствовать экспоненциальному закону [уравнение (X.12.6)]. При очень больших плотностях тока диффузия оказывается стадией существенно более медленной, чем собственно акт разряда, и, следовательно, полностью определяет скорость процесса. Соответственно поляризационную кривую (рис. 82) можно разбить на три участка: участок *AB* электрохимической кинетики, в котором ток изменяется по экспоненциальному закону; участок *BC* смешанной кинетики и участок *CD* диффузионной кинетики, в котором ток изменяется в соответствии с уравнением (X.13.3).

Чем больше плотность тока на электроде (определяющая скорость разряда ионов) и чем меньше скорость диффузии, тем больше концентрационные изменения, тем больше величина поляризации. Непосредственно после включения тока из-за отставания диффузии от процесса разряда у катода (или анода) происходит уменьшение концентрации разряжающихся ионов. Это вызовет уменьшение скорости разряда ионов. С другой стороны, уменьшение концентрации в прикатодном слое приводит к увеличению градиента концентрации. Соответственно возрастает скорость диффузии, зависящая от градиента концентрации. В конечном итоге поступление ионов в прикатодный слой становится равным их убыли вследствие разряда, устанавливается стационарное, т. е. не изменяющееся во времени, состояние.

Помимо диффузии, ионы разряжающегося на катоде метал-

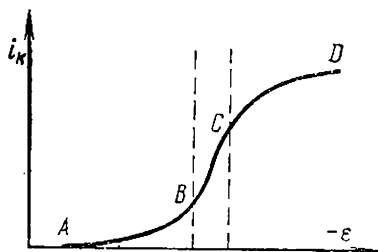


Рис. 82. Поляризационная кривая; области *AB* — электрохимической кинетики, *BC* — смешанной кинетики, *CD* — диффузионной кинетики.

ла переносятся также благодаря миграции под влиянием электрического поля. Такой вид переноса получил название «миграция». Электрическое поле вызывает направленное движение к катоду всех катионов и к аноду всех анионов, находящихся в электролите. При больших концентрациях неразряжающихся катионов (или анионов) влияние миграции невелико, и можно допустить, что в основном разряжающиеся катионы

(или анионы) переносятся к электроду только благодаря диффузии. Изменение концентрации разряжающихся ионов происходит в диффузионном слое. Вне диффузионного слоя концентрация сохраняется постоянной.

После того как установилось стационарное состояние, концентрация разряжающихся ионов в диффузионном слое изменяется линейно и соответственно градиент концентрации вдоль направления диффузии сохраняет постоянное значение. В этом случае дифференциальное уравнение диффузии

$$dm = -Ds \frac{dc}{dx} d\tau$$

можно записать в виде

$$m = Ds \frac{c_0 - c_x}{\delta} \tau, \quad (\text{X.13.1})$$

где c_0 и c_x — концентрация разряжающихся ионов в общем объеме и у поверхности электрода, m — количество молей, перенесенное к электроду и соответственно (вследствие стационарности процесса) разрядившегося вещества, s — сечение электролита, перпендикулярное направлению диффузии (равное величине поверхности электрода), τ — продолжительность диффузии, δ — толщина диффузионного слоя, в котором концентрация разряжающихся ионов изменяется от c_0 до c_x . Толщина диффузионного слоя в этом случае существенно отличается от толщины диффузионного слоя, возникающего в равновесных условиях под влиянием электрического поля двойного слоя. Толщина последнего при не очень низких концентрациях равна $1 \div 10$ нм. В равновесных условиях концентрации ионов в прилегающей к двойному слою (включая его диффузную часть) зоне раствора одинакова и равна концентрации в общем объеме. При протекании электрохимического процесса концентрация разряжающихся ионов изменяется на расстоянии $\delta = 10^{-2} - 10^{-3}$ см, представляющем собой диффузионный слой.

Согласно закону Фарадея количество вещества, разрядившегося на электроде за время τ , равно:

$$m = I\tau / zF, \quad (\text{X.13.2})$$

где I — величина тока. Если скорость диффузии определяет скорость электрохимического процесса, то последнюю можно выразить величиной тока I . Сопоставление (X.13.2) и (X.13.1) дает:

$$\frac{I}{s} = i = \frac{zFD(c_0 - c_x)}{\delta}, \quad (\text{X.13.3})$$

где i — плотность тока.

При увеличении плотности тока концентрация ионов у поверхности электрода становится меньше. В пределе, при некотором предельном значении плотности тока $i_{пр}$, концентра-

ция разряжающихся ионов приближается к нулю: $c_x \rightarrow 0$. При этом уравнение (X.13.3) принимает вид:

$$i_{np} = \frac{zF D c_0}{\delta} \quad (\text{X.13.4})$$

Эту предельную плотность тока называют предельным током диффузии.

Сопоставив уравнения (X.13.3) и (X.13.4), получим после несложных преобразований:

$$i = i_0 \left(1 - \frac{c_x}{c_0}\right), \text{ или } c_x = c_0 \left(1 - \frac{i}{i_{np}}\right) \quad (\text{X.13.5})$$

Если допустить в первом приближении, что потенциал электрода определяется концентрацией ионов вблизи электрода, так же как и при равновесных условиях, то из уравнений (X.13.5) и (X.3.7) найдем значение потенциала катода при стационарной диффузии:

$$e = e^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{np}}\right) \quad (\text{X.13.6})$$

Изменение потенциала электрода Δe при стационарной диффузии по сравнению с его потенциалом в равновесных условиях найдем, сравнив (X.13.6) и (X.3.7):

$$\Delta e = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{np}}\right) \quad (\text{X.13.7})$$

Отсюда видно, что при малых плотностях тока величина концентрационной поляризации также очень мала. По мере возрастания плотности тока потенциал катода сдвигается в область отрицательных значений. Когда плотность тока приближается по величине к предельному значению i_{np} , то поляризация неограниченно возрастает, потенциал стремится к бесконечности. В действительности возрастание потенциала не будет неограниченным, так как становятся возможными новые электрохимические процессы (разряд других ионов), в результате чего ток растет, что задерживает дальнейшее изменение потенциала.

При повышении температуры возрастает коэффициент диффузии, соответственно возрастает величина предельного тока. При этом уменьшается величина поляризации. При перемешивании электролита повышается скорость подвода разряжающихся ионов к поверхности электрода. В результате увеличивается предельный ток. Даже если раствор не перемешивается специально, в нем в процессе электролиза возникают конвекционные потоки из-за концентрационных изменений и неравномерного разогрева электролита. Более значительные конвекционные потоки возникают из-за движения газовых пузырьков, образующихся в ряде случаев на электродах. Такое естественное перемешивание также увеличивает предельную плотность тока.

При относительно малых концентрациях не разряжающихся на электроде ионов нельзя пренебречь миграцией ионов разряжающихся. В этом случае плотность тока i в диффузионной области будет складываться из суммы токов диффузии i_d и токов миграции разряжающихся ионов i_m . Скорость переноса ионов в результате миграции (т. е. под влиянием электрического поля) зависит от их подвижности. Доля тока, переносимого катионами, характеризуется числом переноса n_k . Общая величина тока i соответственно равна:

$$i_k = i_d + i_m = i_d + i_k n_k \quad (\text{X.13.8})$$

Так как сумма чисел переноса катионов n_k и анионов n_a равна единице, то

$$i_d = i_k (1 - n_k) = i_k n_a \quad (\text{X.13.9})$$

Аналогично величина общего тока анионов i_a равна:

$$i_a = i_d + i n_a; \quad i_d = i_a (1 - n_a) = i_a n_k \quad (\text{X.13.10})$$

Сопоставив (X.13.3), (X.13.8), (X.13.9) и (X.13.10), найдем величины общих токов на катоде i_k и на аноде i_a , определяемых суммой скоростей диффузии и миграции при стационарном процессе:

$$i_k = \frac{zFD}{\delta(1-n_k)} (c_0^k - c_x) \quad (\text{X.13.11})$$

$$i_a = \frac{zFD}{\delta(1-n_a)} (c_0 - c_x) \quad (\text{X.13.12})$$

Количественная связь между концентрацией ионов в растворе и предельным током их разряда [уравнение (X.13.4)] лежит в основе полярографического метода количественного анализа. Сущность этого метода заключается в том, что на электролизер, заполненный исследуемым раствором, подается периодически или непрерывно напряжение от внешнего источника тока и при этом соответственно периодически или непрерывно измеряют ток и величину катодного (или анодного) потенциала на одном из электродов и строят поляризационную кривую потенциал — ток. По величине предельного тока определяют концентрацию анализируемого вещества.

Вначале по результатам предварительных исследований растворов с известной концентрацией анализируемого вещества вычерчивают поляризационные кривые (рис. 83, а), на основе которых строят калибровочную кривую в координатах предельный ток — концентрация (рис. 83, б). Эта зависимость может быть использована для трансформации шкалы потенциал — ток в шкалу потенциал — концентрация. Далее по результатам определения предельного тока исследуемого раствора определяют по калибровочной кривой его концентрацию (линия *aa* на рис. 83).

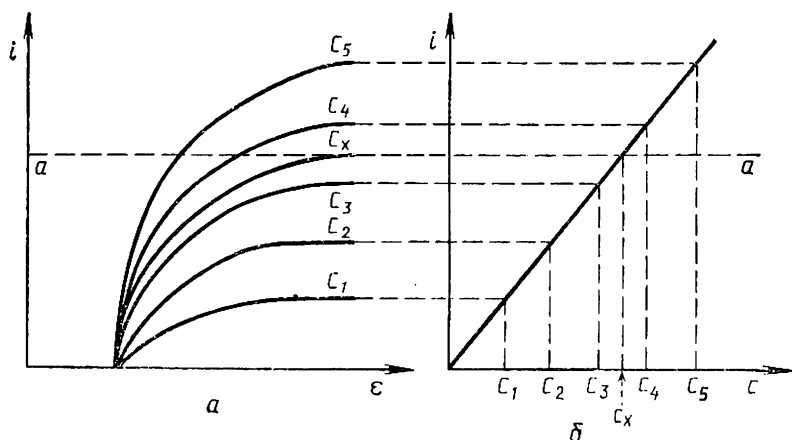


Рис. 83. Кривые зависимости предельного тока от концентрации разряжающегося катиона (а); калибровочная кривая (б).

При проведении расчетов необходимо измерять плотность тока $i = I/s$. Величину тока I легко измерить с большой точностью, но истинная величина поверхности твердого катода не поддается точному измерению из-за ее шероховатости. Видимая габаритная поверхность может отличаться от истинной в несколько раз. Поэтому в полярографии используют в качестве электрода ртуть, которая, как и все жидкости, имеет практически идеально гладкую поверхность. Чтобы химический состав поверхности ртути в процессе электролиза не изменялся, конструкция полярографа предусматривает постоянное обновление ее поверхности. Катодом служит капля ртути,

которая вытекает из капилляра. После отрыва от капилляра на смену оторвавшейся капли вытекает новая капля, которая становится катодом, и т. д. Таким образом, постоянно обновляется поверхность катода. Схема электролитической ячейки полярографа представлена на рисунке 84.

Фактически при полярографическом исследовании измеряют не изменение потенциала электрода, а напряжение на ячейке. Однако величина поверхности второго электрода — ртутного анода — обычно в 100—500 раз больше, чем по-

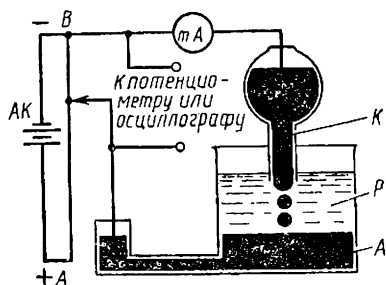


Рис. 84. Схема электролитической ячейки полярографа: K — ртутный каплющий катод; A — ртутный анод; AK — аккумулятор; AB — калибровочная проволока (сопротивление); MA — миллиамперметр; P — раствор.

верхность капельного катода. Плотность тока на аноде мала, и соответственно мала анодная поляризация. Поэтому резкое изменение напряжения произойдет именно тогда, когда достигнется предельный ток на катоде. В современных полярографах кривые потенциал — плотность тока записываются автоматически.

С помощью полярографического метода можно одновременно определять концентрации двух и большего количества металлов, если их равновесные потенциалы заметно различаются

и разряд каждого из этих металлов начинается после достижения потенциала, при котором достигается предельный ток металла с более положительным значением равновесного потенциала (рис. 85). По высоте каждой ступени h_1 , h_2 и h_3 определяют концентрацию каждого металла, а по потенциалам начала подъема каждой ступени устанавливают природу разряжающегося металла. Обычно более точные результаты получают, когда используют для характеристики природы ионов потенциал полярографической полуволны (точки π_1 , π_2 , π_3 , которые отвечают середине высоты каждой ступени (волны).

Полярографический метод характеризуется большой чувствительностью и быстротой. Достоинство метода заключается также в том, что информация о концентрации анализируемых веществ выдается в виде определенных электрических сигналов, которые могут передаваться непосредственно электронно-вычислительной машине для автоматического управления процессом.

§ 14. ПОТЕНЦИАЛ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА

При некоторых условиях, которые определяются природой электрода, составом электролита и плотностью тока, заряд поверхности металла q становится равным нулю. Потенциал такого электрода $\epsilon_{q=0}$, как уже указывалось, называется потенциалом нулевого заряда. Это понятие было введено в электрохимию А. Н. Фрумкинским.

Допустим, что заряд медного электрода в состоянии равновесия положителен. Если пропустить ток через электрохимическую ячейку, в которой медный электрод подключен к отрицательному полюсу внешнего источника электрической энергии, то заряд электрода станет менее положительным. При увеличении плотности тока заряд электрода будет уменьшаться и, наконец, при некоторой плотности тока станет равным нулю.

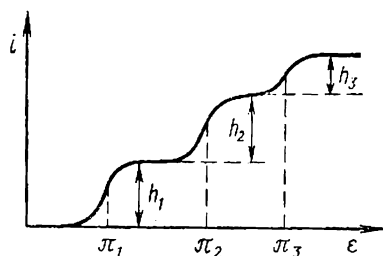


Рис. 85. Полярографическая кривая одновременного разряда катионов трех металлов: M_1 , M_2 и M_3 .

Потенциал такого электрода, измеренный относительно потенциала стандартного водородного электрода (условного нуля), называется потенциалом нулевого заряда. При изменении потенциала нулевого заряда в зависимости от направления изменения поверхность электрода приобретает положительный или отрицательный заряд.

Для каждого металла при заданном растворителе, например воде, в отсутствие поверхностно-активных веществ потенциал нулевого заряда является константой. Отсчет потенциала металла ведут от его нулевой точки: $\varepsilon_{q=0}$. Для каждого металла в этом случае будет своя собственная шкала потенциалов (приведенная шкала потенциалов). Величина потенциала по приведенной шкале дает представление о заряде поверхности, о структуре двойного электрического слоя и его влиянии на электродный процесс, об условиях преимущественной адсорбции поверхностно-активных веществ.

Если при заданной плотности тока соблюдается условие $\varepsilon - \varepsilon_{q=0} < 0$, то поверхность металла приобретает отрицательный заряд. В обкладке двойного слоя будут накапливаться катионы, не разряжающиеся на катоде (например, катионы Na^+ в растворе для никелирования). Наличие катионов в обкладке двойного слоя должно препятствовать разряду ионов металла; соответственно перенапряжение разряда никеля будет больше. Естественно, что при этом увеличение концентрации посторонних катионов в электролите и повышение его кислотности должно вызывать увеличение перенапряжения. Если для этого же раствора $\varepsilon - \varepsilon_{q=0} > 0$, то поверхность электрода заряжена положительно и в обкладке двойного слоя будут накапливаться неразряжающиеся на катоде анионы. Это должно облегчить разряд катионов, снизить перенапряжение их разряда, что и наблюдается в опыте. При потенциалах, близких к потенциалу нулевого заряда ($\varepsilon \approx \varepsilon_{q=0}$), отмечается максимальная адсорбция молекул поверхностно-активных органических веществ на электроде и его минимальная смачиваемость. При положительном заряде поверхности ($\varepsilon - \varepsilon_{q=0} > 0$) усиливается адсорбция поверхностно-активных веществ анионного типа, при отрицательно заряженной поверхности ($\varepsilon - \varepsilon_{q=0} < 0$) усиливается адсорбция поверхностно-активных веществ катионного типа.

§ 15. ЭЛЕКТРОЛИЗ

В металлических проводниках любой замкнутой цепи электрический ток переносится электронами, а в электролите — ионами. Для того чтобы ток непрерывно циркулировал в цепи на границе раздела металл — электролит, должны протекать электрохимические процессы: прием электронов на катоде и

отдача электронов на аноде. Эти процессы подчиняются законам, открытым М. Фарадеем в 1833—1834 гг. Смысл этих законов следующий:

1. Количество вещества, выделенного при электролизе, прямо пропорционально количеству электричества, прошедшего через раствор.

2. Количество различных веществ, выделенных одним и тем же количеством электричества, прямо пропорционально их химическим эквивалентам.

Из законов Фарадея вытекает, что для выделения (или для другого электрохимического превращения) одного эквивалента любого вещества через раствор должно пройти одинаковое количество электричества. Эта величина F , называемая числом Фарадея, равна 96 487 Кл, или округленно 96 500 Кл. Физический смысл законов Фарадея полностью совпадает с теорией электролитической диссоциации. Каждый однозарядный ион при разряде переносит количество электричества, которое равно заряду электрона $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл. Один эквивалент, который содержит $N = 6,022 \cdot 10^{23}$ ионов, перенесет количество электричества $= 1,60 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 96 497$ Кл.

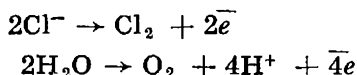
Для того чтобы разрядить любой катион на катоде и выделить его, например, в виде металла, необходимо, чтобы потенциал разряда превышал (был бы более отрицательным) равновесный потенциал этого металла. Потенциал разряда аниона, наоборот, должен быть положительнее равновесного.

Если в растворе находится несколько видов катионов, например Cu^{2+} , H^+ и Zn^{2+} , то наиболее легко будет происходить разряд катионов, характеризующихся более положительным потенциалом разряда. В данном случае разряжаться будут ионы меди. С ростом плотности тока вследствие поляризации потенциал меди будет сдвигаться в область более отрицательных значений. При некоторой плотности тока будет достигнут потенциал разряда водорода, начнется совместный разряд ионов H^+ и Cu^{2+} . При дальнейшем росте плотности тока потенциал разряда водорода будет все более отрицательным, пока не начнется разряд ионов цинка. Далее будет происходить совместный разряд трех ионов: Cu^{2+} , H^+ и Zn^{2+} .

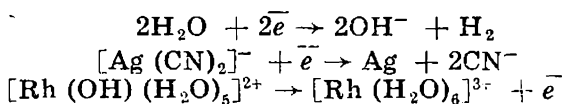
Общее количество химических эквивалентов меди, водорода и цинка, разрядившихся на катоде, точно отвечает количеству электричества, которое прошло через раствор. Для выделения каждого иона была затрачена некоторая доля от общего количества электричества, которая получила название «выход по току». Например, во время электролиза выделилось 5 химических эквивалентов цинка, 3 эквивалента водорода и 2 эквивалента меди. В этом случае выход цинка по току (ВТ) равен:

$$\text{ВТ} = \frac{5}{5 + 3 + 2} = 0,5, \text{ или } 50\%$$

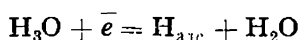
Обратимся к анодным реакциям. Рассмотрим случай, когда на аноде происходит разряд ионов хлора и молекул воды:



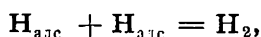
Потенциалы этих реакций близки по величине в нейтральной среде. Если концентрация ионов хлора невелика, то происходит преимущественно разряд молекул воды. Наоборот, при большой концентрации ионов хлора потенциал разряда становится более отрицательным, и в результате весь ток расходуется на их разряд. Такой процесс происходит в хлорных электролизерах. Сказанное о разряде ионов Cl^- и H_2O справедливо, если взят анод из нерастворимого в данном растворителе материала (платина, графит). Если заменить нерастворимый анод на растворимый, например железный, то преимущественно будет происходить электродная реакция перехода железа в раствор: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\bar{e}$. На электродах могут происходить также процессы перезаряда ионов, которые остаются по-прежнему в растворе. Например, на катоде $\text{Cu}^{2+} + \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^+$; $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; на аноде $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \bar{e}$. На катоде могут разряжаться не только положительно заряженные ионы, но также молекулы и ионы, отрицательно заряженные, на аноде — молекулы и положительно заряженные ионы, например:



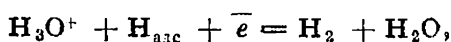
Особого внимания заслуживает рассмотрение процесса электролиза воды. При электролизе вода разлагается на водород и кислород. Электролизу подвергают растворы серной кислоты или щелочи. В первом случае расход энергии меньше вследствие более высокой электропроводности. Однако из-за высокой коррозионной агрессивности предпочтение отдают щелочным электролитам. Кинетика выделения водорода и кислорода весьма сложна. В кислых растворах процесс выделения водорода складывается из следующего ряда последовательных стадий: собственно электрохимическая стадия (разряд):



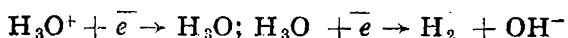
Далее адсорбированные атомы водорода $\text{H}_{\text{адс}}$ соединяются в молекулы (рекомбинация):



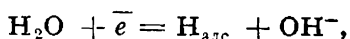
которые затем образуют газовые пузырьки. Электрохимическая стадия может протекать также с участием атомов, адсорбированных на катоде ($\text{H}_{\text{адс}}$):



или в виде двухстадийной двухэлектронной реакции:



В щелочных и нейтральных электролитах, в которых концентрация ионов H_3O^+ чрезвычайно мала, восстанавливаются молекулы воды:



и далее происходит моляризация водорода и образование газовых пузырьков.

Скорость процесса в целом определяется скоростью наиболее медленной стадии (скоростью разряда, или скоростью рекомбинации, или скоростью электрохимической десорбции). Диффузионные ограничения катодного процесса очень малы вследствие большой концентрации водорода в кислых растворах, их большой скорости и весьма большой концентрации молекул воды в нейтральных и щелочных растворах. К тому же образующиеся при электролизе газовые пузырьки создают интенсивную конвекцию в прикатодной зоне электролита.

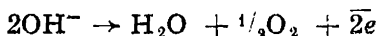
Скорость электрохимической стадии — скорость разряда — в значительной мере определяется перенапряжением, зависящим от металла, на котором происходит разряд. На металлах Hg, Pb, Tl, Zn, Sn перенапряжение велико; на металлах Pt и Ru перенапряжение водорода мало. Промежуточное положение занимают металлы Cu, Ag, Fe, Ni, Co.

Стадия разряда является замедленной при выделении водорода с большой величиной перенапряжения. Вместе с тем замедленность стадии определяется также и скоростью десорбции. На таких металлах, как Hg, Sn, Pb, Cd, замедленной является стадия разряда, сопровождающаяся быстрой десорбцией атомов водорода. При выделении водорода на металлах W, Mo, Nb, Ta скорость процесса определяет электрохимическая десорбция, являющаяся наиболее медленной стадией.

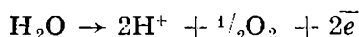
Как правило, для большинства металлов с высоким перенапряжением водорода константа b уравнения Тафеля близка к 0,116 (при 25 °C). Величина коэффициента b на металлах платиновой группы Pt, Ru часто значительно ниже 0,116, что связано с иным механизмом выделения водорода. На этих металлах замедленной стадией является стадия рекомбинации.

Электрохимическое выделение водорода всегда сопровождается катодное выделение металлов в гидрометаллургических электролизерах, электроосаждение металлических покрытий, коррозионные процессы. Процесс выделения водорода является единственным процессом при электролизе хлорида натрия с твердым катодом.

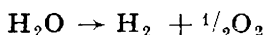
При электролизе воды в щелочных растворах на аноде протекает реакция



В кислых растворах происходит разряд молекулы воды



Суммарную реакцию (анодную и катодную) для электролиза воды можно записать в виде



Теоретически рассчитанное напряжение, необходимое для разложения воды (называемое напряжением разложения), равно 1,23 В. Экспериментально найденная величина напряжения разложения воды составляет около 2,0 В. Расхождение связано с высоким значением перенапряжения водорода и кислорода.

§ 16. ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОВ

Металлы, выделяющиеся в процессе электролиза на поверхности катода (при протекании электрометаллургических процессов и в гальванотехнике), имеют четко выраженный кристаллический характер. Условия электролиза, определяющие характер кристаллизации, оказывают решающее влияние на свойства выделившихся металлов: их компактность, защитные свойства, прочность сцепления с основным металлом, твердость, блеск и т. д. В зависимости от состава электролита, плотности тока, температуры электролита, характера его циркуляции могут образовываться плотные компактные слои металла (осадки), матовые или блестящие, рыхлые губчатые осадки, дендриты, порошкообразные осадки. При электрохимическом осаждении металлов в гидроэлектрометаллургии и гальванотехнике задача заключается в получении компактных, плотных металлических осадков. Для целей металлокерамики стремятся получить порошкообразные металлические осадки.

Процесс электрокристаллизации металлов, несмотря на свою специфичность, протекает в основном по законам, являющимся общими для процесса образования кристаллов при конденсации пара или выделения твердой фазы из раствора. Формирование кристаллов связано с двумя последовательно протекающими стадиями: образованием кристаллического зародыша внутри гомогенной фазы (газа, раствора) или на поверхности твердой фазы и его последующим ростом.

Пересыщенный пар, пересыщенный раствор, переохлажденная жидкость представляют собой метастабильную фазу. Переход из метастабильного состояния в стабильное, сопровождающийся уменьшением энергии Гиббса, всегда самопроизволен, за исключением стадии образования кристаллических зародышей. Изменение энергии Гиббса ΔG , вызванное появлением зародыша новой фазы радиуса r , равно:

$$\Delta G = v \frac{\gamma}{M} (\mu_2 - \mu_1) + \sigma s, \quad (\text{X.16.1})$$

где v — объем зародыша, γ — его плотность, M — молярная масса, μ_1 и μ_2 — химические потенциалы вещества в исходной среде и в новой фазе, σ — поверхностное натяжение на границе фаз, s — величина поверхности зародыша.

Если температура системы выше температуры фазового перехода (например, температуры плавления), то $\mu_2 > \mu_1$ и величина $\Delta G > 0$ при любых размерах зародыша. Самопроизвольное образование зародыша в этом случае не происходит. Если исходная фаза пересыщена (или переохлаждена), то $\mu_2 < \mu_1$ и ΔG проходит через максимум при некотором критическом размере зародыша, после которого при дальнейшем увеличении его размера происходит резкое уменьшение ΔG . Следовательно, для образования новой фазы система должна преодолеть потенциальный барьер, который тем выше, чем больше поверхностное натяжение на границе двух фаз.

Зародыш новой фазы (кристалла или капли), имеющий критические размеры, находится в состоянии неустойчивого равновесия. Если его размеры немного уменьшатся, то за этим последует дальнейшее самопроизвольное уменьшение размера вплоть до исчезновения. Если зародыш немного увеличится, то он будет самопроизвольно расти, так как его рост также ведет к уменьшению свободной энергии. Радиус равновесного зародыша новой фазы r (при его сферической форме) может быть найден из уравнения Кельвина:

$$RT \ln \frac{c}{c_s} = 2 \frac{\sigma V}{r}, \quad (\text{X.16.2})$$

где c и c_s — концентрации пересыщенного и насыщенного пара, V — молярный объем.

При электролизе в зависимости от природы металла, состава электролита, температуры рост кристалла с измеримой скоростью требует большего или меньшего сдвига потенциала по отношению к равновесному. Уравнение (X.16.2) применительно к электрокристаллизации металла можно записать в виде

$$\mu_1 - \mu_2 = RT \ln \frac{c}{c_s} = zF\eta = 2 \frac{\sigma_i V}{h_i}, \quad (\text{X.16.3})$$

где σ_i — поверхностное натяжение i -й грани, h_i — расстояние от точки внутри кристаллического зародыша до грани, удовлетворяющей условию: $\frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \dots = \frac{\sigma_i}{h_i}$.

Равенства (X.16.3) определяют зависимость между размерами кристаллического зародыша и величиной поляризации η . Из (X.16.3) видно, что поляризация при электрокристаллизации пропорциональна логарифму степени пересыщения. Отсюда следует, что размеры кристаллического зародыша тем меньше, чем больше поляризация. Роль эффективной концентрации c при электрокристаллизации играет плотность тока.

Для кадмия, олова, свинца, осаждающихся почти без перенапряжения (поляризации), приходится изыскивать специальные условия. В противном случае получаются грубокристаллические некомпактные осадки, совершенно не обладающие защитными свойствами. Металлы, разряд и выделение которых сопровождается высоким перенапряжением, — железо, никель, кобальт, хром — осаждаются в виде мелкокристаллических компактных осадков. Такие металлы, как молибден, вольфрам, титан, тантал и ниобий, вообще не удалось выделить из водных растворов в чистом виде. Они выделяются только в виде оксидов, гидроксидов или очень тонких (до 0,3 мкм) металлических пленок.

Дисперсность осаждаемого покрытия не определяет однозначно его характер. Очень важно, чтобы образовавшиеся на поверхности покрываемого металла кристаллы росли слитно и компактно, а не в виде одиночных островков, вырождающихся обычно в иглы или дендриты, или в виде беспорядочного губчатого образования кристаллов (состоящего обычно из микродендритов). При нормальном росте осадка происходит срастание маленьких групп кристаллов, образуется конгломерат кристаллитов. Группы кристаллов распространяются и вдоль поверхности, срачиваясь и при этом образуя сплошной осадок.

Концентрация ионов осаждающегося металла сказывается на величине образующихся кристаллов. Чем больше концентрация ионов, тем меньше поляризация, тем больше величина кристаллов. Однако, чем меньше концентрация, тем меньше допустимая плотность тока и тем медленнее протекает процесс.

Введение в электролит различных солей обычно сказывается на структуре осадка. Буферные вещества, вводимые в электролит, способствуют поддержанию заданного значения рН электролита (и, что особенно важно, в прикатодной зоне). Специально подобранные и вводимые в электролит добавки могут способствовать образованию осадков с определенными качествами: блестящих осадков, осадков с заданной степенью твердости, с пониженной микрошероховатостью и т. д.

Высокие плотности тока позволяют получать сплошные мелкокристаллические равномерные компактные металлические покрытия. Вместе с тем при чрезмерно высоких плотностях тока происходит образование дендритов, губчатых покрытий, порошкообразных осадков. Образование дендритов тем вероятнее, чем больше затруднена диффузия, чем выше плотность тока и чем меньше концентрация осаждаемого металла в электролите.

Повышение температуры и перемешивание электролита создает конвекционные потоки, способствует повышению концентрации разряжающихся на катоде ионов в прикатодном пространстве. Это позволяет повысить плотность тока и ускорить процесс осаждения металла.

При повышении температуры возрастает скорость диффузии,

уменьшается перенапряжение, необходимое для выделения металла, и осадки получаются более грубокристаллическими. Вместе с тем при повышенной температуре можно применять более высокие плотности тока, что способствует получению мелкокристаллических осадков.

Введение поверхностно-активных веществ и коллоидов в электролит резко изменяет характер электрокристаллизации металла. Адсорбируясь на поверхности катода, поверхностно-активные вещества создают затруднения для проникновения разряжающих ионов металла, повышая энергию активации. Это приводит к значительному увеличению поляризации и, как следствие, к образованию мелкокристаллической структуры. Такие металлы, как олово, свинец, кадмий, которые при выделении на катоде из растворов их простых солей образуют игольчатые, не связанные между собой отдельные кристаллы, в присутствии поверхностно-активных веществ образуют компактные плотные слои металла, обладающие высокими антикоррозионными защитными свойствами. В ряде случаев даже при не очень значительном увеличении поляризации поверхностно-активные вещества способствуют формированию мелкокристаллической структуры.

Мелкокристаллические компактные осадки получаются обычно из растворов комплексных солей осаждаемых металлов.

Путем электролиза можно получать сплавы различных металлов. Наиболее легко осуществляется совместный разряд катионов металлов, имеющих близкие равновесные потенциалы. Если равновесные потенциалы сильно различаются, то подбирают соответствующие комплексообразователи или поверхностно-активные вещества, сближающие потенциалы разряда осаждаемых металлов. Осаждаемые при электролизе сплавы часто получаются в состоянии, далеком от равновесия, что позволяет получать сплавы таких составов, которые термическим путем получить не удается.

§ 17. АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ. ПАССИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Характер протекания анодных процессов играет существенную, а в ряде случаев решающую роль в гидроэлектрометаллургии, гальваностегии, электросинтезе органических и неорганических соединений, коррозии металлов. Для растворения металла необходимо, чтобы его потенциал (потенциал разряда) был более положительным, чем равновесный ϵ^0 . При этом величина поляризации η равна:

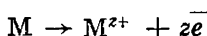
$$\eta = \epsilon_i - \epsilon^0, \quad (\text{X.17.1})$$

где ϵ_i — потенциал разряда при плотности тока i .

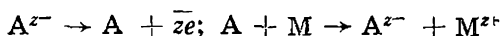
При возникновении оксидной или сульфидной пленок на поверхности металла его потенциал ϵ^0 сдвигается в область более положительных значений. В результате металл становится

менее активным и не растворяется в коррозионной среде. Это относится к таким металлам, как Ti, Ta, W, Mo, Nb, Al. Наличие пленок пассивирует металл, делает его более коррозионно-стойким.

Анодная поляризация может быть связана с замедленностью стадии электрохимического процесса, с замедленностью транспорта продуктов анодной реакции в глубь электролита или, наоборот, транспорта активаторов из глубины электролита к аноду. Растворяемый на аноде металл может непосредственно переходить в раствор по реакции

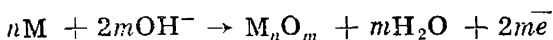


или в результате взаимодействия атомов металла с радикалом, образующимся при разряде аниона-активатора:



При анодном растворении ионы металла переходят в раствор, образуя простые гидратированные катионы, комплексные катионы, анионы или незаряженные молекулы. Образующиеся растворимые продукты анодной реакции отводятся от анода благодаря диффузии, конвекции и миграции.

Активное беспрепятственное анодное растворение металла может при известных условиях нарушиться. Если повышать величину анодного потенциала, обеспечивая его постоянство при каждом измерении (потенциостатические условия), то кривая зависимости i от ϵ будет выглядеть так, как это представлено на рисунке 86, а. Вначале с ростом анодного потенциала возрастает плотность анодного тока (участок AB) и скорость растворения металла. Такую зависимость можно наблюдать до тех пор, пока не будет достигнут потенциал образования оксида, например, по реакции



Образующаяся пленка оксидов создает препятствие для пере-

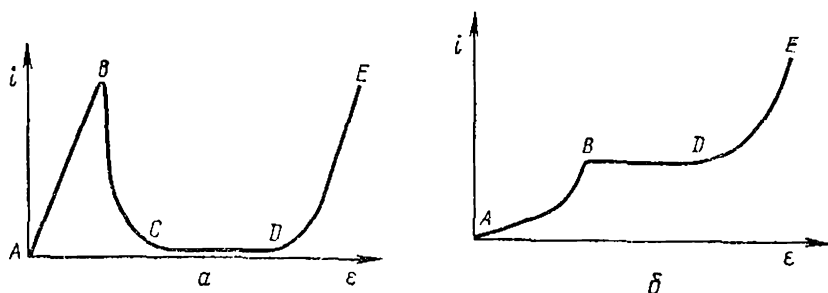


Рис. 86. Анодные поляризационные кривые: потенциостатические условия (а), гальваностатические условия (б).

хода ионов металла в раствор. Скорость растворения металла резко падает (отрезок BC), возникает пассивация металла. Далее отмечается область устойчивой пассивации, характеризующейся практической независимостью плотности тока от потенциала (отрезок CD), и, наконец, при некотором значении потенциала (точка D) начинается разряд ионов OH^- или молекул воды.

Если проводить аналогичные наблюдения, обеспечивая постоянство тока при каждом измерении (гальваностатические условия), то наступление анодной пассивации будет фиксироваться по резкому смещению потенциала анода в область более положительных значений (участок BD на рисунке 86, б). В точке D достигается потенциал разряда ионов OH^- (или H_2O).

Описанная картина может приобретать и другой вид в зависимости от химических, электрических и механических свойств образующейся пленки и от особенностей ее взаимодействия с раствором. Согласно пленочной теории пассивность связана с образованием на поверхности металла отдельной фазы — фазово-выраженного оксида или другого соединения.

Наличие фазово-выраженного оксида или другого соединения не исключает адсорбционного механизма пассивности. Вместе с тем возникновение пленок существенно изменяет условия взаимодействия между металлом и электролитом, в том числе и адсорбционное взаимодействие. Пленка может образоваться также в результате пересыщения раствора в прианодной зоне плохо или хорошо растворимым соединением и его кристаллизации на аноде. Возможно также образование и кристаллизация гидроксида, оксида или основной соли на аноде в результате миграции ионов водорода из прианодного слоя. Так, на поверхности свинцового анода в серной кислоте во время электролиза образуются кристаллические зарядышки твердой фазы PbSO_4 , которые разрастаются в сплошной изолирующий слой. Толщина этого слоя тем меньше, чем больше плотность тока и концентрация серной кислоты, т. е. чем больше факторы, обуславливающие пересыщение.

С ростом плотности тока величина рН в прианодном слое повышается, что приводит к сдвигу потенциала в область более положительных значений, в результате чего может быть достигнуто значение потенциала образования твердой фазы и пассивация. Чем ниже рН электролита, тем при больших плотностях тока наступает пассивация.

Анодная пассивация происходит особенно быстро, если ионы металла, покидающие решетку, образуют с анионами, находящимися в электролите, нерастворимые соединения. Для образования мономолекулярного слоя нерастворимого продукта на 1 см^2 фактической поверхности электрода необходимо пропустить около $(0,1 - 0,2) z \text{ Кл}$ (z — заряд ионов металла). Этого количества электричества достаточно, чтобы образовался

монослой, при образовании которого платина и кобальт пассивируются в щелочном растворе, золото — в кислых и щелочных растворах. Уже при образовании монослоев PtO , Au_2O_3 , Co_2O_3 происходит пассивация указанных металлов. Анодное растворение платины в растворе соляной кислоты тормозится адсорбированным кислородом, количество которого в несколько раз меньше, чем это необходимо для создания мономолекулярного слоя.

Необходимое для пассивации количество электричества может оказаться большим из-за неоднородности или несовершенства образующейся пленки.

Образующиеся на аноде пленки могут обладать высокой электронной проводимостью. В этом случае на границе пленка — раствор при соответствующем значении потенциала происходит окисление ионов гидроксида или воды до кислорода, окисление ионов хлора и др.

При достаточной сплошности проводящей пленки почти весь ток будет расходоваться на эти процессы. Именно в случае, когда электронная проводимость пленки сравнительно высока, а ионный перенос сильно затруднен, пассивация достигается наиболее быстро. Даже при сравнительно медленном электронном переносе на аноде протекают реакции, препятствующие возникновению сильного поля, необходимого для прохождения ионов через пленку. При этом происходит только выделение кислорода.

Если электронная проводимость пленок невелика, то протекание электрохимического процесса становится возможным практически только за счет продвижения ионов через пленку, а именно ионов металла к границе пленка — раствор или анионов к границе пленка — металл. В обоих случаях будет наблюдаться рост пленки; частично при этом может происходить и разряд ионов OH^- (или воды).

Продвижение анионов через пленку менее вероятно, чем продвижение катионов, обладающих значительно меньшими размерами. Для прохождения ионов через кристаллическую решетку оксидов при комнатной температуре необходим градиент потенциала порядка 10^6 В/см. В то же время скачок потенциала при пассивации многих металлов обычно составляет 0,5—1,5 В. Следовательно, толщина пленки не должна превышать $5—15 \cdot 10^{-7}$ см. При этом металлы, например железо, никель, хром, в пассивном состоянии продолжают медленно растворяться, а толщина пленки стабилизируется. По мере утолщения пленки все в большей степени затрудняется продвижение через нее ионов. Соответственно, если сохранить неизменной плотность тока, произойдет сдвиг анодного потенциала в область более положительных значений, при которых становится возможным переход металла в раствор в форме ионов высшей валентности. Так, например, железо и олово, которые при нормальном растворении переходят в раствор в виде ионов Fe^{2+} и

Sn^{2+} , при наличии пассивной пленки растворяются в форме ионов Fe^{3+} и Sn^{4+} .

Повышение анодного потенциала может привести к более глубокому окислению соединения, из которого состоит пленка. В результате вместо малорастворимого соединения, например $\text{Cr}(\text{OH})_3$, образуются хорошо растворимые высшие оксиды, например CrO_3 , и далее H_2CrO_4 . Пассивная пленка при этом исчезает, возрастает анодный ток, начинается растворение металла в форме ионов высшей валентности. Такое явление получило название перепассивации.

Рост пленок, обладающих низкой электронной проводимостью, но относительно хорошо растворяющихся в электролите, протекает при значительно более низких напряжениях. Примером такого процесса может служить оксидирование алюминия в серной, хромовой или щавелевой кислотах. При оксидировании на поверхности алюминия вначале образуется тонкая пассивная пленка Al_2O_3 — барьерный слой. Образовавшийся в начальный момент барьерный слой начинает растворяться на отдельных участках. В результате сплошная пленка превращается в пористую. Плотная часть пленки непрерывно растет, причем рост происходит с ее внутренней стороны. Под воздействием электролита пленка с наружной поверхности и отчасти в порах (с боковой их поверхности) непрерывно растворяется, что в итоге ограничивает ее рост в толщину.

Пассивность, вызванная адсорбированными молекулами или ионами, в отсутствие фазово-выраженных пленок, связана со значительным изменением электрического поля двойного слоя. Пассивация препятствуют ионы-активаторы, например ионы Cl^- , увеличивающие скорость анодного растворения.

При нормальном растворении (участок *AB* поляризационной кривой на рисунке 86, *a*) анод становится шероховатым, растравленным, покрытым шламом, остатками нерастворившегося металла. В области пассивации (участки *BC* и *CD* поляризационных кривых) при соответствующем составе электролита достигается полирующий эффект — поверхность металла становится гладкой, глянцевой. Полирование происходит в условиях, когда пассивная пленка тонка; она не прекращает растворение металла, а лишь создает дополнительный потенциальный барьер. В этих условиях выход катионов из кристаллической решетки перестает определяться их положением в ней, а становится следствием случайного появления в пленке на границе с металлом катионных вакансий, что и приводит к равномерному растворению металла.

Металлы, легко пассивирующиеся на аноде и поэтому практически нерастворимые при воздействии постоянного тока, могут быть переведены в раствор под влиянием переменного тока. В анодный полупериод до наступления пассивации происходит кратковременное ($< 0,002$ с) растворение металла, после чего наступает пассивация. В катодный полупериод

происходит восстановление пассивной пленки, после чего вновь происходит кратковременное растворение в анодный полупериод и т. д.

§ 18. КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Коррозия металлов представляет собой самопроизвольный процесс разрушения металлов или изменения их свойств в результате взаимодействия с окружающей средой. Например, когда ржавеет железо, происходит его постепенное разрушение. Если медные или серебряные контакты покрываются оксидной или сульфидной пленкой, разрушение, как правило, не происходит, но существенно возрастает переходное (на границе двух контактирующих металлов) электрическое сопротивление, в результате чего выходит из строя радиотехническое или электронное устройство.

Коррозия приносит огромные убытки народному хозяйству. С 1980 по 1983 г. во всем мире было произведено 1766 млн. т металла, а вследствие коррозии в течение того же срока погибло 708 млн. т, т. е. 40% всей мировой продукции.

Прямые потери от коррозии вместе с косвенными составляют почти десятую долю национального дохода в наиболее развитых странах мира.

Большинство металлов в условиях контакта с атмосферой термодинамически неустойчивы. Однако большая энергия активации, которую в ряде случаев необходимо преодолеть для перехода металла в более устойчивое состояние (оксид, сульфид), или изоляция металла вследствие образования на его поверхности защитной пленки резко уменьшает скорость коррозии вплоть до нуля.

Различают химическую, электрохимическую, а также микробиологическую коррозию. Последняя обусловлена действием различных микроорганизмов, которые в процессе жизнедеятельности выделяют продукты, разрушающие металл. При этом может протекать в зависимости от характера среды химическая или электрохимическая коррозия. Химическая коррозия происходит в растворах неэлектролитов и в газовой фазе при высокой температуре. В растворах неэлектролитов и в чистых неполярных жидкостях металл разрушается в результате обычной гетерогенной химической реакции, происходящей на границе раздела металл — жидкость. В газовой фазе при высоких температурах, например при взаимодействии железа с кислородом воздуха, на поверхности железа образуется оксидная пленка, которая постепенно утолщается, благодаря диффузии кислорода через пленку к металлу и диффузии атомов металла через пленку к ее поверхности. В результате состав пленки непрерывно изменяется по толщине, содержание железа в ней убывает от ее границы с металлом до границы с воздухом, а содержание кислорода убывает от границы пленки

с воздухом к границе ее с металлом. Электрохимическая коррозия происходит в результате действия гальванических элементов, образующихся при взаимодействии металла со средой. Это могут быть макрогальванноэлементы, которые возникают в связи с контактом разных металлов, из которых изготавливается та или иная конструкция, или микрогальванноэлементы, которые возникают в технических металлах вследствие наличия в них примесей или в чистых металлах вследствие неравномерной аэрации или контакта их с гетерогенной средой.

Гальванический элемент образуется в любом случае, если два металла контактируют между собой и одновременно контактируют с каким-либо раствором электролита (рис. 87). На отрицательном электроде такого элемента окисляется металл

(например, цинк, по реакции $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$). На положительном электроде, если среда имеет кислую реакцию, происходит разряд ионов водорода ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$). В нейтральной или щелочной среде происходит реакция $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$. В первом случае процесс называется коррозией с водородной деполяризацией, во втором случае коррозией с кислородной деполяризацией. Следовательно, анодный процесс — это процесс, при котором непосредственно происходит разрушение (растворение) металла. Анодный и катодный процессы взаимосвязаны — это сопряженные процессы. Поэтому торможение катодного процесса приводит к торможению анодного процесса, т. е. к торможению коррозии.

Еще в 1880 г. было замечено значительное различие скорости растворения в серной кислоте технического цинка и цинка, тщательно очищенного дистилляцией. Технический цинк бурно растворяется, выделяется большое количество пузырьков водорода. Очищенный цинк растворяется в 30—35 раз медленнее, особенно в течение первых секунд. Отмеченное значительное различие скорости растворения было объяснено возникновением микроскопических гальванических элементов, в которых электродами служат металлические примеси и цинк. Скорость электрохимической коррозии, как и любых электрохимических процессов, подчиняется законам Фарадея. Поэтому скорость растворения пропорциональна суммарному коррозионному току I , который приблизительно пропорционален количеству микрогальванноэлементов $I \approx nj$ (здесь n — число микрогальванноэлементов, j — средняя величина тока одного микрогальванноэлемента). Так как количество примесей в техническом цинке значительно больше, чем в дистиллированном,

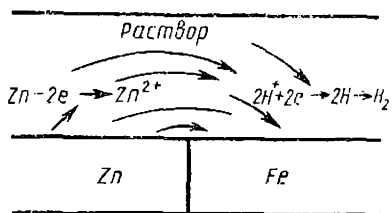


Рис. 87. Схема коррозионного гальванического элемента.

то больше и число образующихся микрогальваноэлементов n и соответственно больше скорость коррозии.

Если в процессе работы коррозионного элемента (или микрогальваноэлемента) эффективная разность электродных потенциалов равна $E_{\text{эф}}$, а сопротивление электролита равно R , то величину тока такого элемента I можно рассчитать по закону Ома: $I = E_{\text{эф}} / R$. Величина сопротивления электролита равна $R = \rho l / s$, где ρ — удельное сопротивление электролита, l — средняя длина пути, по которому протекает ток в электролите, s — средняя величина сечения электролита, по которому протекает ток. Таким образом, чем больше эффективная разность потенциалов $E_{\text{эф}}$, тем больше скорость коррозии. Эта разность потенциалов зависит от величины стационарных электродных потенциалов металлов, образующих коррозионный гальванический элемент, и от величины поляризации, которая в свою очередь зависит от состава коррозионной среды и величины ее рН.

Если в первом приближении предположить линейную зависимость потенциала от плотности тока, то значения эффективных величин электродных потенциалов можно записать в виде

$$\varepsilon_{\kappa} = \varepsilon_{\kappa}^0 - k_{\kappa} i_{\kappa}; \quad \varepsilon_a = \varepsilon_a^0 + k_a i_a, \quad (\text{X.18.1})$$

где i_{κ} и i_a — плотности тока на катоде и аноде, k_{κ} и k_a — коэффициенты пропорциональности. Так как величины анодного и катодного токов в коррозионной паре равны между собой: $I_{\kappa} = I_a = I$, а плотности тока i_{κ} и i_a отличаются из-за неравенства площадей катода s_{κ} и анода s_a , то эффективные потенциалы удобно выразить через I :

$$\varepsilon_{\kappa} = \varepsilon_{\kappa}^0 - k_{\kappa} \frac{I}{s_{\kappa}}; \quad \varepsilon_a = \varepsilon_a^0 + k_a \frac{I}{s_a}, \quad (\text{X.18.2})$$

где k_{κ}/s_{κ} и k_a/s_a представляют собой удельную поляризуемость катода и анода (т. е. поляризуемость, отнесенная к величине тока $I = 1$).

Подставив значения эффективных потенциалов в закон Ома и учитывая, что $E_{\text{эф}} = \varepsilon_{\kappa} - \varepsilon_a$, получим после преобразования:

$$I = \frac{\varepsilon_{\kappa}^0 - \varepsilon_a^0}{R + (k_{\kappa}/s_{\kappa}) + (k_a/s_a)}. \quad (\text{X.18.3})$$

Из (X.18.3) следует, что если сопротивление электролита в коррозионном элементе равно нулю ($R \rightarrow 0$), то достигается максимальная величина тока $I_{\text{макс}}$, равная

$$I_{\text{макс}} = \frac{\varepsilon_{\kappa}^0 - \varepsilon_a^0}{(k_{\kappa}/s_{\kappa}) + (k_a/s_a)} \quad (\text{X.18.4})$$

При нелинейной зависимости электродных потенциалов от плотности тока расчет коррозионного тока усложняется.

Величина коррозионного тока при различной величине омического сопротивления элемента может быть найдена из построенных экспериментально поляризационных кривых (рис. 88). Величина $I_{\text{макс}}$ находится путем экстраполяции поляризационных кривых до их пересечения, что соответствует $R = 0$. Из формулы (X.18.3) вытекает, что скорость коррозии тем больше, чем больше разность стандартных потенциалов электродов коррозионного элемента, чем меньше поляризуемость (т. е. величина производной de/di) обоих электродов и сопротивления электролита R .

Таким образом, коррозионный процесс всегда возникает тогда, когда есть два макро- или микроэлектрода различной природы. Почему же корродирует идеально чистый металл? Если наряду с процессами ионизации металла и обратного процесса — разряда его ионов могут протекать процессы ионизации водорода и разряда его ионов (или параллельный процесс $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$), то даже идеально чистый металл может корродировать со значительной скоростью. В процессе коррозии устанавливается некоторое стационарное значение потенциала $\epsilon_{\text{ст}}$. Это означает не то, что устанавливается равновесие, а лишь то, что процесс протекает стационарно. В этом случае ток, текущий в одном направлении, равен току, направленному противоположно: $\vec{i} = \vec{i}$. Поскольку ток переносится и ионами металла i_M , и ионами водорода i_H , то при стационарном процессе

$$\vec{i}_M + \vec{i}_H = \vec{i}_M + \vec{i}_H \quad (\text{X.18.5})$$

Чем активнее металл, тем с большей скоростью по сравнению с водородом он переходит в раствор, а скорость обратного перехода более затруднена. Скорость восстановления водорода тем больше, чем меньше перенапряжение разряда, величина которого зависит от природы металла.

Для активного металла $\vec{i}_M > \vec{i}_M$ и $\vec{i}_H < \vec{i}_H$. Превышение скорости растворения \vec{i}_M над скоростью обратного перехода \vec{i}_M и определяет общую скорость коррозии $i_k = \vec{i}_M - \vec{i}_M$, и, следовательно, $i_k = \vec{i}_H - \vec{i}_H$.

Наибольший ущерб народному хозяйству приносит атмосфер-

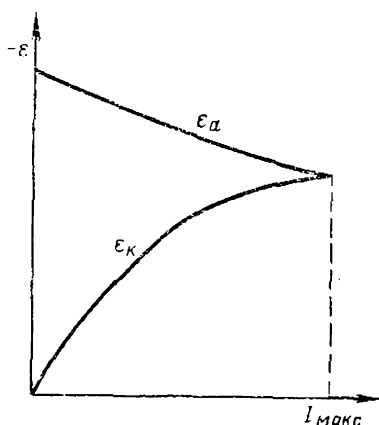


Рис. 88. Зависимость поляризации анода ϵ_a и катода ϵ_k в коррозионном элементе от коррозионного тока; $I_{\text{макс}}$ — максимальный коррозионный ток.

ная коррозия, которая, как правило, является электрохимической. Лишь при очень малой относительной влажности атмосферы, когда на поверхности металла не возникает даже тончайшая пленка воды, происходит химическая газовая коррозия. При 60%-ной относительной влажности толщина пленки воды на чистой гладкой поверхности металла соответствует одному монослою. Даже при 90% относительной влажности она не превышает двух монослоев. Однако при загрязнении поверхности гигроскопическими частицами картина резко изменяется. Так, при наличии на поверхности металла 10^{-9} г/мм² гидроксида калия при 90% относительной влажности пленка воды составляет ~ 25 монослоев. Ржавчина сильно адсорбирует воду, создавая условия для влажной коррозии. Даже наличие на поверхности инертной пыли создает условия (малые расстояния между пылинками) для капиллярной конденсации воды, резко ускоряя коррозию. Слой воды на поверхности металла быстро превращается в раствор электролитов вследствие растворения SO₂, NH₃, которые содержатся в атмосфере, особенно в больших количествах в районах, прилегающих к ТЭЦ, химическим и металлургическим заводам.

Резко увеличивает скорость коррозии хлорид натрия, так как ионы Cl⁻ являются активаторами (депассиваторами) коррозии. Поэтому в приморских районах, в атмосфере которых содержится много хлорида натрия, коррозия металлов происходит особенно интенсивно. В сельской местности, где атмосфера менее загрязнена, коррозия протекает медленнее.

Существенной особенностью атмосферной коррозии является очень быстрая доставка кислорода к поверхности металла, способствующая протеканию катодного процесса $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$, который лимитирует коррозию при погружении металла в воду.

Наличие пассивных пленок, образующихся в атмосфере на поверхности таких металлов, как алюминий, титан, хром, никель, значительно повышает их коррозионную стойкость. Защитная способность этих пленок зависит от их сплошности и электронной проводимости. Пассивные пленки наносят искусственно на такие металлы, как алюминий, железо («воронение» железа), медь, магний. Такие искусственно созданные пленки по сравнению с пленками, образующимися в естественных условиях, имеют значительно большую толщину и обладают большей механической и противокоррозионной стойкостью. При нарушении сплошности пассивных пленок, обладающих электронной проводимостью, в их поры (трещины) может попасть влага. В результате образуется микрогальваноэлемент металл — пленка (рис. 89). Пленка играет роль катода, ускоряя коррозию. Поэтому после формирования пленок металл обрабатывают в специальных средах. Например, оксидированное («вороненое») железо обрабатывают в минеральном

масле, которое заполняет поры и повышает защитные свойства пленки. Оксидированный алюминий обрабатывают в растворе пассиватора — биохромата калия; чтобы повысить коррозионную стойкость стали, в нее вводят различные легирующие элементы: хром, никель, титан, вольфрам, присутствие которых обеспечивает возникновение на поверхности стойких и сплошных пассивных пленок.

Для защиты от коррозии применяют также различные защитные неметаллические (разные лаки, краски, полимерные материалы, масла) и металлические покрытия. Металлические покрытия разделяют на анодные и катодные. Анодные покрытия защищают металл не только механически, но и электрохимически. В порах, например, цинкового покрытия на железе при образовании микрогальванозлемента цинк является анодом, а железо — катодом (рис. 90). Цинк растворяется в электролите, а железо не будет разрушаться до тех пор, пока сохраняется цинковое покрытие. Никелевое покрытие на железе катодное. При образовании микрогальванозлемента (рис. 91) железо выполняет функцию анода и разрушается. Никелевое покрытие защищает железо только механически. Оловянное покрытие на железе в зависимости от условий может быть анодным или катодным. При контакте с влажной атмосферой оловянное покрытие выполняет роль катода, однако в большинстве пищевых консервов олово образует прочные комплексные соединения и становится анодным по отношению к железу.

Для защиты от коррозии в коррозионную среду вводят небольшое количество добавок — замедлителей коррозии, или ингибиторов, которые в зависимости от среды разделяют на парофазные (или летучие) и жидкофазные. В качестве жидкофазных ингибиторов для нейтральных растворов применяют в основном неорганические ингибиторы анионного типа (нитриты, хроматы, фосфаты). Их тормозящее действие сводится к образованию или оксидных пленок, или пленок труднораств-

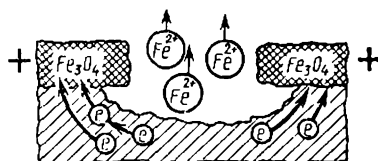


Рис. 89. Схема макрогальванического элемента металл — пленка.

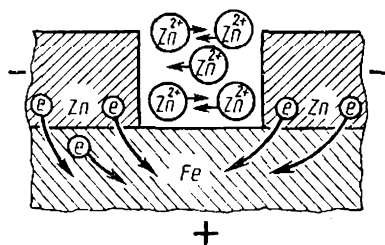


Рис. 90. Схема микрогальванического элемента цинк — железо.

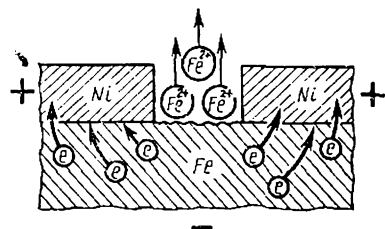


Рис. 91. Схема микрогальванического элемента никель — железо.

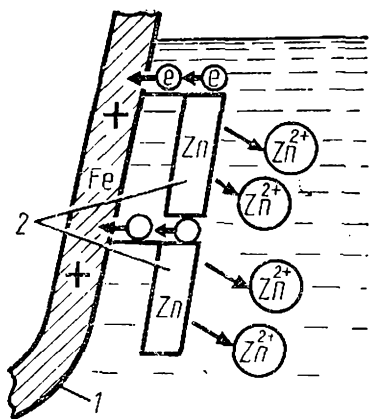


Рис. 92. Схема протекторной защиты корпуса теплохода:
1 — стальной корпус; 2 — цинковый протектор.

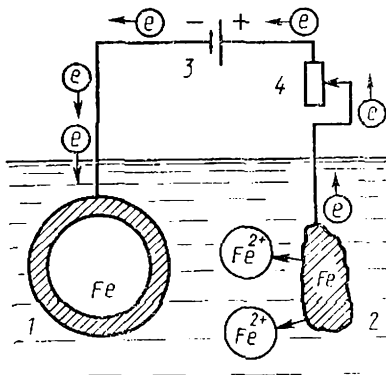


Рис. 93. Схема катодной защиты подземного трубопровода:
1 — трубопровод; 2 — железный анод; 3 — генератор постоянного тока; 4 — реостат.

воримых соединений, в результате которого потенциал металла сдвигается в область более положительных значений. Ингибиторами кислотной коррозии, как правило, являются органические вещества, которые, адсорбируясь на поверхности металла, тормозят как анодный, так и катодный процесс. Парофазные ингибиторы применяют для защиты металла при хранении в закрытой таре или эксплуатации в закрытой воздушной атмосфере.

В агрессивных растворах, в морской воде, в почве применяют электрохимический метод защиты. Одной из разновидностей этого метода является метод протекторной защиты, который применяют в нейтральных средах. К стальной конструкции 1 присоединяют пластины из чистого цинка 2 или сплава цинка с алюминием (рис. 92). При этом образуются макрогальванические элементы, в которых цинк (или сплав цинка) выполняет функцию анода, а конструкция, которую защищают от коррозии, становится катодом. При этом цинковые пластины (протектор) растворяются, а коррозия конструкции (катада) вследствие сдвига электродного потенциала в более отрицательную область прекращается или сильно уменьшается.

Другая разновидность электрохимического метода — катодная защита. Конструкцию 1 для защиты от коррозии присоединяют к отрицательному полюсу генератора постоянного тока, положительный полюс — к куску железа 2 (рис. 93). Это сдвигает потенциал защищаемой конструкции в область более отрицательных значений, что приводит к сильному торможению коррозии.

Сравнительно легко пассивирующиеся металлы, такие, как титан, никель, нержавеющая сталь, можно защитить от коррозии, присоединяя их к положительному полюсу генера-

тора (так называемая анодная защита). Анодную плотность тока доводят до величины, которая приводит к полной пассивации, в результате чего металл перестает растворяться. Применяют этот метод для защиты конструкции от коррозии в сильно агрессивных средах.

§ 19. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

Химические источники электрической энергии приобрели широкое применение в современной технике в качестве автономных источников электроэнергии. Ежегодно в мире выпускают более 10 млрд. штук гальванических элементов и аккумуляторов. Для их изготовления расходуется большое количество свинца, цинка, никеля, кадмия, серебра и их соединений. В частности, на электроды свинцовых аккумуляторов расходуется больше половины мирового производства свинца.

Химические источники электрической энергии подразделяются на источники одноразового использования — элементы и многоразового использования — аккумуляторы. Аккумуляторы — это источники электрической энергии, которые после использования (разряда) могут быть возвращены в исходное состояние при протекании тока в направлении, противоположном току разряда, под воздействием внешнего источника энергии (т. е. при заряде).

Напряжение одного отдельного элемента или аккумулятора мало (1,0—2,5 В). Поэтому для получения более высоких напряжений их соединяют последовательно в батареи. Важнейшей характеристикой элемента или аккумулятора является их ЭДС, т. е. разность потенциалов при разомкнутой внешней цепи, а также напряжение при замкнутой внешней цепи (т. е. при разряде) и емкость. Напряжение при разряде всегда меньше ЭДС вследствие поляризации электродов. Емкость элемента (аккумулятора) — это количество электричества, которое отдает он при разряде до конечного рабочего напряжения.

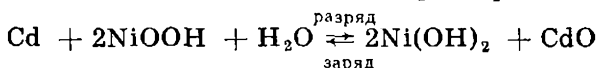
Важными характеристиками, особенно для аккумуляторов и элементов, которые используются в авиации, космонавтике и подводном флоте, являются их удельная емкость и удельная мощность, т. е. емкость и мощность, отнесенные к их единице веса или объема. Важная характеристика аккумуляторов — срок их работы, выраженный количеством циклов разряд — заряд.

Из большого количества электрохимических систем, которые были предложены, наибольшее применение получили цинково-марганцевые «сухие» элементы $(-)\text{Zn} | \text{NH}_4\text{Cl} | \text{MnO}_2, \text{C} (+)$ (для радиоаппаратуры и карманных фонарей) и медно-цинковые $(-)\text{Zn} | \text{NaOH} | \text{CuO}, \text{Cu} (+)$. В цинково-марганцевом элементе отрицательным электродом служит цинк, положительным — графит, помещенный в порошок диоксида марганца (IV). Электролит представляет собой раствор хлорида

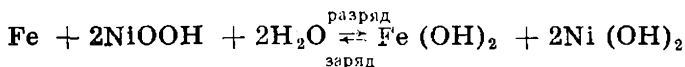
аммония, загущенного мукой или крахмалом. Поэтому элемент получил название «сухого». Медно-цинковые элементы характеризуются большой емкостью и длительностью действия, поэтому их применяют там, где необходима надежность и большая длительность работы — в аппаратуре связи. Получили сравнительно широкое применение оксидно-ртутные элементы (—) $Zn | KOH | HgO$, $C (+)$ (для малогабаритной электронной аппаратуры), хлорсеребряно-магниевого (—) $Mg | NaCl | AgCl (+)$ (для метеорологической службы).

Еще сравнительно недавно в мировой технике использовались только три системы аккумуляторов: свинцовые (кислотные), кадмий-никелевые и железо-никелевые (щелочные). Действие свинцового аккумулятора рассмотрено в начале главы (§ 1).

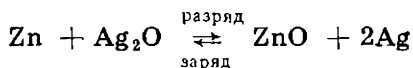
Кадмий-никелевый аккумулятор — это система (—) $Cd | KOH | NiOOH (+)$, Ni , в которой протекает реакция



В железо-никелевом аккумуляторе происходит реакция



В течение последних двадцати лет были созданы новые типы аккумуляторов: цинк-серебряные (—) $Zn | KOH | Ag_2O (+)$, Ag , кадмий-серебряные (—) $Cd | KOH | Ag_2O (+)$, Ag и никель-цинковые (—) $Zn | KOH | NiOOH (+)$, Ni . Эти системы отличаются высокой удельной энергией. Из них промышленное применение получили цинк-серебряные аккумуляторы, у которых удельная энергия в 3—4 раза превышает удельную энергию свинцовых и кадмий-никелевых аккумуляторов. В цинк-серебряном аккумуляторе протекает реакция



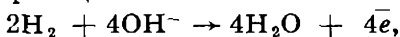
Получили применение также никель-цинковые аккумуляторы.

Весьма перспективны источники тока с литиевыми электродами. Они отличаются высокой удельной мощностью, работают в интервале температур от —50 до +170 °С. Перспективно также применение в качестве электролитов полиэфиров (с ионной проводимостью) и полиацетилена (с электронной проводимостью).

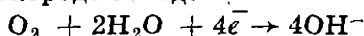
Одной из важнейших проблем современной электрохимии является создание гальванических элементов непрерывного действия, которые бы генерировали электрическую энергию за счет окисления дешевых компонентов (природного газа, водорода). Такие элементы, получившие название топливных, вместе со всеми вспомогательными устройствами называются электрохимическими генераторами. В отличие от обычных гальванических элементов в топливных элементах активные

вещества не размещаются заранее в устройстве, а подводятся непрерывно по мере их израсходования. В качестве окислителя в топливных элементах применяется чистый кислород или воздух. В качестве горючего используют водород, природный газ, метанол, гидразин. Уже построены и практически используются топливные элементы на основе водорода и кислорода. В качестве электродов в них применяют пористые пластины из спрессованного никелевого порошка. Водородный электрод активируют (повышают каталитическую активность) добавками алюминия; кислородный электрод активируют добавками серебра, платиновыми металлами. Применяют также пористые угольные электроды, которые активируют палладием (водородный электрод), серебром и соединениями кобальта и алюминия (кислородный электрод). Электролитом служит раствор гидроксида натрия.

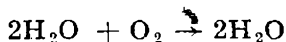
К одному из электродов непрерывно под давлением подводят водород, к другому — кислород. На водородном электроде-аноде происходит реакция



на кислородном электроде-катоде



Суммарная реакция



Энергия, освобождающаяся в результате этой реакции, превращается в электрическую.

Водородно-кислородные электрохимические генераторы, которые работают при низких (до 100 °С) и средних температурах (100—200 °С), используются успешно в космических аппаратах. Водородно-воздушные генераторы перспективны для городского транспорта, так как в отличие от ядовитых продуктов сгорания бензина при их работе образуется только вода. Для космических аппаратов это играет особую роль, так как образующаяся вода используется для жизнеобеспечения космонавтов.

Топливные элементы могут быть успешно использованы и в стационарной энергетике. Так, в настоящее время разрабатываются топливные элементы при использовании нефтяного топлива или природного газа. Ожидаемый коэффициент полезного действия ~38%. Такие станции, работающие практически без выброса вредных веществ, могут располагаться вблизи потребителей энергии. Перспективно использование продуктов газификации угля в высокотемпературных топливных элементах с расплавленными электролитами. Повышение коэффициента полезного действия топливных элементов требует разработки новых эффективных катализаторов как для водородно-кислородных элементов, так и для элементов, работающих на углеводородах, метаноле и других органических веществах.

Глава XI. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ. МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

§ 1. КЛАССИФИКАЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Традиционное название «Коллоидная химия» уже давно перестало отвечать своему содержанию. В настоящее время в курс коллоидной химии включается изучение высокодисперсных гетерогенных систем и высокомолекулярных соединений.

✓ Все дисперсные системы гетерогенны, состоят по меньшей мере из двух фаз. Непрерывная фаза называется дисперсионной средой, раздробленная прерывная фаза — дисперсной фазой. Все дисперсные системы, составляющие предмет коллоидной химии, можно классифицировать по кинетическим свойствам дисперсной фазы на системы, в которых частицы дисперсной фазы могут свободно передвигаться (свободно дисперсные системы), и на системы, в которых эти частицы передвигаться практически не могут (связно-дисперсные системы). Существенно важна классификация по размерам частиц дисперсной фазы. По последнему признаку коллоидные системы подразделяются на ультрамикроретерогенные, размер частиц которых составляет 1—100 нм, микроретерогенные с размером частиц 100—10000 нм (0,1—10,0 мкм) и грубодисперсные системы, размер частиц которых больше 10 мкм.

Ультрамикроретерогенные системы получили название «золи». Если дисперсионной средой в ультрамикроретерогенной системе является жидкость, то систему называют лиозолем, в частности, если вода, то гидрозолем, если эфир — этерозолем, если спирт, то алказолем. Если дисперсионной средой является воздух, то систему называют аэрозолем. Частицы ультрамикроретерогенных систем невидимы в поле обычного оптического микроскопа. Их можно рассмотреть в поле ультрамикроскопа (в виде светящихся точек) и в поле электронного микроскопа. Микроретерогенные системы видимы в поле оптического микроскопа — это суспензии, эмульсии.

Истинные растворы (размер частиц < 1 нм) не охватываются термином «дисперсные системы». Нижним пределом размеров частиц в дисперсных системах следует считать с некоторым приближением 1 нм. При более высокой степени дисперсности ут-

рачивается физическая поверхность раздела, соответственно резко уменьшается величина поверхностной энергии.

Дисперсные системы классифицируют также в зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды. По условному обозначению дисперсную фазу указывают первой, дисперсионную среду — второй. Например, если твердое тело раздроблено в жидкости, то систему обозначают Т — Ж, если жидкость раздроблена в газе, то систему обозначают Ж — Г. Все возможные комбинации дисперсных систем можно разделить на 8 групп (таблица 4 на с. 382).

§ 2. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ИСТОРИИ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Возникновение коллоидной химии как науки связано с именем английского ученого Т. Грэма, начавшего в 1861 г. систематические исследования коллоидных растворов, в которых он обобщил выполненные до него исследования. К числу исследований, сыгравших большую роль в становлении коллоидной химии, следует отнести работы М. В. Ломоносова по получению цветных стекол, в том числе рубина (1744—1755 гг.), открытие К. Шееле и Ф. Фонтана явления адсорбции газов углем (1777 г.) и русского ученого Т. Ловица — явления адсорбции из растворов (1785 г.), открытие русским физиком Ф. Рейсом явлений электрофореза и электроосмоса, обнаруженную И. Берцелиусом неустойчивость и опалесценцию коллоидных растворов, получение золей золота и серебра М. Фарадеем.

Т. Грэм нашел, что по скорости диффузии в водном растворе все вещества можно разбить на две группы: вещества, хорошо кристаллизующиеся, диффундирующие с большой скоростью v_1 (сахар, хлорид натрия, сульфат магния), и вещества, характеризующиеся малой скоростью диффузии v_2 (желатина, яичный белок). Отношение v_1 / v_2 составляет 10—100.

Другая весьма важная особенность, обнаруженная Т. Грэмом, заключалась в том, что быстро диффундирующие вещества легко проходили через перепонки животного и растительного происхождения — мембраны. Вещества второй группы, к которым относились клеевые вещества — желатина, гуммиарабик, крахмал, яичный белок, задерживались мембранами. Т. Грэм назвал их коллоидами (от латинского слова «colla» — клей) в отличие от веществ первой группы, которые он назвал кристаллоидами.

Основоположником коллоидной химии в России И. Г. Борщовым в 1869 г. было отмечено, что коллоиды состоят из кристаллических сложных частиц. В начале XX в. П. П. Веймарн (в Петербурге) на большом экспериментальном материале показал, что одни и те же вещества в зависимости от условий могут быть либо «кристаллоидами», либо «коллоидами», и, следовательно, в действительности речь может идти только о коллоидном состоянии вещества.

Т а б л и ц а 4. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Условное обозначение	Тип системы	Примеры
Твердая	Твердая	Т — Т	Твердые коллоидные растворы	Минералы, цветные стекла, рубин
Жидкая	Твердая	Ж — Т	Капиллярные системы, гели	Почвы, жемчуг
Газообразная	Твердая	Г — Т	Пористые и капиллярные системы	Пемза, активированный уголь
Твердая	Жидкая	Т — Ж	Золи, суспензии	Золи металлов, пульпы, взвеси, ил
Жидкая	Жидкая	Ж — Ж	Эмульсии	Молоко, майонез
Газообразная	Жидкая	Г — Ж	Пены, газовые эмульсии	Мыльная пена, противопожарные пены
Твердая	Газообразная	Т — Г	Аэрозоли	Табачный дым, пыль
Жидкая	Газообразная	Ж — Г	Туманы	Облака, фармакологические аэрозоли

П. П. Веймарн и В. Оствальд предложили рассматривать свойства дисперсных систем только с позиции их степени дисперсности, не учитывая гетерогенности. Более общие представления о свойствах коллоидных растворов были развиты Н. П. Песковым, который подразделял коллоиды на два класса; к первым он отнес коллоиды, которые самопроизвольно диспергируют в растворителе, образуя коллоидные растворы. Если вызвать коагуляцию такой системы, то в коагуляте окажется много растворителя. После удаления электролита (коагулята) коагулянт, как правило, сохраняет способность вновь диспергировать в растворителе. Второй класс коллоидов, по Н. П. Пескову, — это системы, у которых коагуляция необратима, коагулят (осадок), как правило, не содержит дисперсной среды. При этом только вторая группа коллоидных растворов представляет собой типичные коллоиды, инертные по отношению к дисперсионной среде. Как это ни парадоксально, но вещества, получившие впервые в истории науки название «коллоиды» (гуммиарабик, белки, крахмал), оказались не «настоящими» коллоидами. Водные растворы этих веществ в отличие от типичных коллоидов представляют собой гомогенные термодинамически равновесные системы, устойчивые и обратимые, т. е. представляют собой истинные растворы макромолекул высокомолекулярных соединений (ВМС). Различие двух типов «коллоидов» связано в значительной мере с гибкостью и асимметричным строением макромолекул. Последние взаимодействуют с растворителем (дисперсионной средой) подобно низкомолеку-

лярным веществам, образующим истинные растворы. Для выделения ВМС в осадок требуются значительные количества электролитов. Действие этих электролитов сводится к тому, что они связывают растворитель; при этом сами ВМС выделяются в виде осадка, поэтому вместо термина «коагуляция» для растворов ВМС применяют часто термин «высаливание». Вместе с тем по своим размерам макромолекулы похожи на коллоидные частицы. Для них характерны электрофорез, задержка мембранами, величина опалесценции, что позволяет отнести их к коллоидным растворам. Таким образом, растворы ВМС проявляют как свойства истинных растворов, так и свойства, характерные для коллоидных растворов. Именно последнее определило их место в курсе коллоидной химии. Исторически для истинных растворов ВМС было принято название «лиофильные коллоиды», а для второго класса (по Пескову) коллоидных систем — название «лиофобные коллоиды». Однако эти термины, очень распространенные ранее, не четко соответствуют свойствам изучаемых систем и поэтому в настоящее время не употребляются.

Значительную роль в дальнейшем развитии коллоидной химии сыграли работы ученых Н. П. Пескова, И. И. Жукова, А. В. Думанского, А. Н. Фрумкина, С. М. Липатова, П. А. Ребиндера, Б. В. Дерягина, Л. Д. Ландау, В. А. Каргина, благодаря которым советская коллоидная химия занимает ведущее место в мировой науке. Отметим также весьма высокий вклад в развитие коллоидной химии зарубежных ученых (В. Оствальд, А. Эйнштейн, М. Смолуховский, Ж. Перрен, Г. Фрейндлих, Г. Кройт).

Развитие науки о коллоидах сыграло большую роль в развитии смежных наук — биологии, агрохимии, почвоведения, метеорологии, материаловедения. Значительна роль коллоидной химии в совершенствовании пищевой, кожевенной, текстильной, резиновой, фармацевтической, анилинокрасочной, металлургической (флотация) промышленности, в различных отраслях химической промышленности.

§ 3. СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Коллоидные растворы представляют собой ультрамикрорегерогенные системы обычно типа Т — Ж, т. е. твердое тело, раздробленное в жидкости. Размер коллоидных частиц лежит в пределах 1—100 нм, и именно в связи с такой высокой степенью дисперсности гетерогенность коллоидных растворов нельзя обнаружить с помощью обычного микроскопа. В связи с гетерогенностью коллоидные растворы рассеивают свет. Если наблюдать коллоидные растворы в проходящем свете, то они кажутся совершенно прозрачными. Но при боковом освещении они оставляют на пути прохождения пучка света на темном фоне световой след. Световые лучи рассеиваются коллоидным раствором во всех направлениях, и в частности попадают в

глаз наблюдателя. Если между источником света и коллоидным раствором поместить выпуклую линзу так, чтобы на нее падал пучок параллельных лучей, то при боковом освещении образуется светящийся конус, который получил название конуса Тиндаля, а само явление — эффекта Тиндаля — Фарадея.

Характерно для коллоидных растворов явление электрофореза. Оно заключается в том, что под влиянием извне приложенной разности потенциалов все коллоидные частицы перемещаются к одному из полюсов. Это свидетельствует о том, что все коллоидные частицы данного коллоида имеют одноименный (положительный или отрицательный) заряд. Наличие одноименного электрического заряда вызывает электростатическое отталкивание частиц; если сила отталкивания больше, чем силы притяжения между частицами, то это препятствует укрупнению частиц, т. е. обеспечивает агрегативную устойчивость. Заряд коллоидных частиц возникает вследствие адсорбции ионов из раствора. Преимущественно адсорбируются те ионы, которые входят в состав самих частиц. Заряд коллоидной частицы может возникнуть также вследствие частичной диссоциации молекул, составляющих частицу.

Благодаря малым размерам коллоидные частицы легко проходят через бумажные фильтры. Они фильтруются так же, как и истинные растворы. Фильтруются через бумажные фильтры и вирусы, которые имеют размеры, соответствующие коллоидной степени дисперсности (до 100 нм). Однако перегородки животного происхождения — мембраны — задерживают коллоидные частички.

Для коллоидных растворов характерна весьма малая величина осмотического давления, в ряде случаев не поддающаяся измерению.

Добавление к коллоидному раствору небольшого количества электролитов вызывает коагуляцию, которая приводит к потере кинетической устойчивости и в итоге к седиментации. Так как присутствие в коллоидном растворе электролитов снижает их заряд, то естественно, что уменьшение концентрации их приведет к обратному результату — увеличению заряда и соответственно (как правило) к повышению агрегативной устойчивости.

Для очистки коллоидных растворов от электролитов используют свойство коллоидных частиц задерживаться мембранами.

Прибор, который используют для этого, называют диализатором, а процесс очистки — диализом. Схема такого прибора приведена на рисунке 94. Отдельные молекулы и ионы не задерживаются мембраной и поэтому диффундируют в растворитель, который непрерывно обновляется. Поэтому концент-

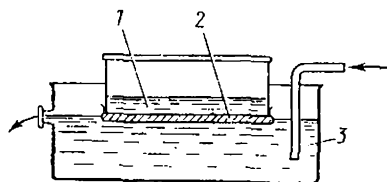


Рис. 94. Схема диализатора:
1 — коллоидный раствор; 2 — полупроницаемая мембрана; 3 — растворитель.

рация молекул и ионов в нем практически равна нулю, что и обеспечивает непрерывность процесса диффузии. Концентрация коллоидных частиц в растворе остается практически неизменной. Для увеличения скорости диализа применяют мешалки различных конструкций, которые создают конвективные потоки. Увеличение скорости очистки коллоидного раствора от электролитов достигают также путем приложения электрического поля, под влиянием которого возрастает направленная скорость движения ионов (миграция). Такой процесс называется электродиализом, а прибор, схема которого приведена на рисунке 95, — электродиализатором.

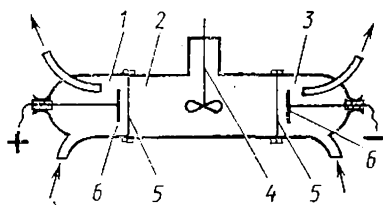


Рис. 95. Схема электродиализатора: 1, 3 — части прибора, в котором циркулирует растворитель; 2 — часть прибора, заполненная коллоидным раствором; 4 — мешалка; 5 — мембраны; 6 — электроды.

§ 4. МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Для приготовления коллоидных растворов используют два метода: диспергационный, заключающийся в дроблении массивных частиц твердой фазы до соответствующей степени дисперсности, и конденсационный, заключающийся в том, что процесс образования зольей проводят из растворов или газовой фазы так, чтобы образовывались частицы коллоидной степени дисперсности. Используется также так называемый метод пептизации, который заключается в переводе в коллоидный раствор рыхлых осадков, состоящих из частиц коллоидной степени дисперсности. Растворы ВМС не требуют специальных методов приготовления.

По диспергационному методу твердые частицы дробят механическим и электрическим способом. Механическое дробление некоторых материалов в лабораторных условиях до коллоидной степени дисперсности производят с помощью хорошо отполированных агатовых или стальных ступок. В процессе растирания раздробленные частички слипаются снова. Поэтому, чтобы добиться надлежащего эффекта, вводят дополнительно жидкое стабилизирующее вещество, которое смачивает поверхность частицы, препятствуя их агрегации. Для измельчения вещества до сравнительно невысокой степени дисперсности (100—300 нм) используют шаровые мельницы. В цилиндрический герметически замкнутый сосуд помещают соответствующее твердое тело, жидкость и стабилизирующее вещество. Туда же помещают металлические (стальные) шары. При вращении цилиндра (ось цилиндра находится под небольшим углом к горизонту) шары непрерывно перекатываются и измельчают твердое вещество.

В промышленности и в современных лабораториях для тонкого дробления частиц до коллоидных размеров используют коллоидные мельницы. Твердое вещество после предварительного дробления смешивают с жидкостью (дисперсионной средой) и стабилизирующей добавкой и подают через отверстие в мельницу. При быстром вращении жидкость со взвешенными частицами твердой фазы приобретает большую скорость. Во время вращения лопасти мельницы проходят очень близко от неподвижных выступов. Частицы твердой фазы, ударяясь с большой силой о выступы, дробятся. Высокодисперсный продукт отделяется через тонкие отверстия.

Электрический метод является одновременно диспергационным и конденсационным. Его используют для приготовления коллоидных растворов благородных металлов: золота, платины, серебра и др. К двум электродам из благородного металла (например, золота), которые погружены в жидкость (например, в воду), подводят электрическое напряжение. Электроды вначале замыкают под водой и затем медленно отводят один от другого. Под водой образуется электрическая дуга, развивается высокая температура, металл испаряется и в виде атомов попадает в воду. При этом происходит конденсация; в результате огромного перепада температур образуются чрезвычайно мелкие кристаллы металла коллоидной степени дисперсности.

Конденсационный метод подразделяется на способ физической конденсации, когда твердая фаза образуется в результате конденсации из газообразной фазы, и способ химической конденсации, когда твердая фаза образуется в результате химической реакции. В обоих случаях конденсационный процесс должен происходить в таких условиях, чтобы образовывались мелкие частицы.

Один из возможных механизмов заключается в том, что вначале образуется кристаллический зародыш, затем линейные размеры кристалла увеличиваются. Для образования кристаллов малых размеров скорость образования кристаллических зародышей должна быть высокой, а скорость линейного роста кристаллов — малой. Скорость образования кристаллических зародышей тем больше, чем больше степень пересыщения раствора или переохлаждения конденсирующейся газообразной фазы. Скорость линейного роста кристаллов тем больше, чем больше концентрация вещества, которое кристаллизуется, и чем выше температура. Отсюда следует, что для образования кристаллов коллоидной степени дисперсности необходима большая степень пересыщения растворов. Для практически нерастворимых веществ этого достигнуть нетрудно.

В качестве примера конденсационного метода рассмотрим получение коллоидного раствора иодида серебра. Приготавливают разбавленные (0,001 н.) растворы AgNO_3 и KI и смешивают их. В результате химической реакции образуется практически нерастворимое соединение AgI (растворимость

$\text{AgI } 3 \cdot 10^{-6}$ г/л). При этих условиях достигается значительная (в несколько порядков) степень пересыщения при малой концентрации кристаллизующегося вещества. В результате образуются мельчайшие кристаллы AgI коллоидной степени дисперсности. В зависимости от того, излишек какого исходного раствора будет взят при смешении, в образовавшемся коллоидном растворе AgI окажется избыток ионов Ag^+ или I^- . В первом случае частицы адсорбируют ионы Ag^+ и соответственно приобретают положительный заряд; во втором случае они приобретают отрицательный заряд. Таким образом можно управлять процессом заряжения коллоидных частиц.

Другой пример конденсационного метода, конденсации из газообразной фазы — получение золя натрия в бензоле. Конденсация проводится в вакууме. Нижняя часть сосуда нагревается до 400°C . При этом металлический натрий и бензол полностью испаряются. Верхняя часть сосуда охлаждается жидким азотом. Вследствие высокого градиента температур происходит быстрая конденсация — образуются мельчайшие кристаллики бензола и натрия. После прекращения охлаждения бензол превращается в жидкость и вместе с кристалликами натрия стекает в нижнюю часть сосуда. Образуется коллоидный раствор натрия в бензоле.

Механизм формирования мельчайших кристаллов непосредственно при образовании твердой фазы не является единственным. Так, А. В. Думанский предполагал возможность первоначального возникновения аморфных частиц, которые постепенно упорядочиваются, превращаясь в кристаллы. При электронографическом исследовании образования оксидных пленок на металлах действительно было обнаружено, что во многих случаях образующиеся оксидные пленки аморфны и лишь с течением времени приобретают кристаллическое строение. Во многих случаях образование коллоидных растворов проходит через аморфную стадию. Наблюдения с помощью электронного микроскопа показывают, что вначале образуются частицы сравнительно больших размеров (100—800 нм). Было показано, что эти частицы действительно аморфны. Через некоторое время на электронограммах появляются кольца из точечных рефлексов, которые свидетельствуют об упорядочении взаимного расположения атомов или молекул — формирования кристаллических агрегатов внутри аморфной частицы. При этом возникают внутренние механические напряжения; в результате в частице возникают трещины и в конечном итоге частица дробится на кристаллики коллоидной степени дисперсности.

Возникновение аморфных частиц в первой стадии образования твердой фазы при кристаллизации связано с тем, что ее образование вызвано случайной встречей молекул, атомов или ионов. К этому следует добавить, что образование твердой фазы

происходит при значительных пересыщениях, в условиях, далеких от термодинамического равновесия. Образовавшиеся при этом частицы стремятся к уменьшению энергии Гиббса, что реализуется при переходе от аморфного состояния в кристаллическое. Скорость процесса упорядочения молекул или атомов в аморфной частице и образования кристаллической решетки в значительной мере зависит от природы вещества. Так, кристаллизация золота происходит через несколько секунд после образования аморфной частицы, оксида титана (IV) — через 1—2 часа, гидроксида алюминия — через сутки, кремниевой кислоты — через два года. Существенное влияние оказывает также температура. При температуре 80—90 °С кристаллизация оксида алюминия и оксида титана (IV) завершается настолько быстро (в течение нескольких секунд), что не удается зафиксировать картину, характерную для аморфного состояния.

Глава XII. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Микрогетерогенные и ультрамикрогетерогенные дисперсные системы благодаря соизмеримости частиц дисперсной фазы с длиной световых волн обладают специфическими оптическими свойствами. Это позволяет использовать оптические методы исследования для изучения структуры и формы частичек, скорости их перемещения, размеров и концентрации. Оптические методы широко используются в практике определения концентрации коллоидных растворов, эмульсий, аэрозолей. Оптические характеристики аэрозолей (туманы, тучи, пыль), степень мутности водоемов имеют большое значение для авиации, метеорологии, контроля загрязнения окружающей среды.

Свет, проходящий через дисперсные системы, может поглощаться, отражаться или рассеиваться, в результате чего происходит его ослабление. В ряде случаев эти эффекты могут наблюдаться одновременно; например, золи золота, гидроксида железа, графита поглощают и рассеивают проходящий свет. При поглощении света часть электромагнитной энергии падающего пучка света преобразуется в конечном итоге в теплоту. При отражении или рассеянии света проходящий свет ослабляется лишь в связи с тем, что часть электромагнитных лучей меняет свое исходное направление.

§ 1. РАССЕЯНИЕ СВЕТА (ОПАЛЕСЦЕНЦИЯ)

При рассмотрении общей характеристики коллоидных растворов было отмечено их свойство рассеивать свет, описан эффект Тиндаля — Фарадея, наблюдавших образование светящегося конуса при боковом освещении коллоидного раствора пучком света.

Свет рассеивается микрогетерогенными системами только в том случае, если размер частиц r меньше длины световой волны λ , а расстояние между частицами больше световой волны. При размере частицы $r < \lambda$ световая волна огибает частицу; происходит дифракционное рассеяние. Если размер частиц значительно больше длины световой волны, происходит отражение света. Рассеяние света связано с тем, что переменное электрическое поле световой волны возбуждает частицу, индуцируя в ней переменный дипольный момент. В результате этого частица становится источником собственного излучения, сохраняя строгие фазовые соотношения с облучающим электрическим полем. Такое рассеяние света называется когерентным. Если падающий луч света монохроматичен, то свет, рассеянный частицами, также монохроматичен и имеет такую же длину волны, как и свет падающий. Свет, рассеянный частицей, попадает на находящиеся вблизи частицы, происходит многократное рассеяние света. В результате возникает самосвечение среды рассеянными внутри нее электромагнитными волнами. Вследствие когерентности света, рассеянного частицами, волны рассеянного ими света интерферируют между собой и с волнами падающего света. На границе дисперсионная среда — дисперсная фаза происходит полное гашение облучающей волны, и вместо нее возникают преломленные и отраженные волны.

Формально преломление света — это понятие геометрической оптики, относящееся к изменению направления светового луча в неоднородной среде, когда размеры неоднородностей существенно больше длины волны. Тем не менее преломление света частицами, размеры которых меньше длины световой волны, оказывают решающее влияние на рассеяние света. Многократное рассеяние света является результатом многократного преломления световых пучков, происходящего на границах частиц с дисперсионной средой.

В. Рэлей развил теорию рассеяния света дисперсными системами, в которых частицы не поглощают свет и имеют сферическую форму. В полученной формуле он связал световую энергию, рассеянную единицей объема дисперсной системы, с концентрацией частиц и их объемом v , длиной световой волны λ и показателями преломления дисперсной фазы n_1 и дисперсионной среды n_2 . Эта формула имеет вид:

$$I = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \frac{cv}{\rho} I_0, \quad (\text{XII.1.1})$$

где I_0 и I — интенсивность падающего света и света, рассеянного единицей объема дисперсной системы, c — весовая концентрация дисперсной фазы, ρ — плотность дисперсной фазы. Из этой формулы следует, что рассеяние света тем больше,

чем больше отличается показатель преломления дисперсной фазы n_1 от показателя преломления дисперсионной среды, чем больше концентрация дисперсной фазы и чем больше объем частичек. Рассеяние света очень резко зависит от длины световой волны. Чем меньше длина волны, тем больше рассеяние света.

Поскольку рассеяние более коротких волн голубой части спектра происходит более интенсивно, то коллоидный раствор в проходящем свете имеет красноватую окраску, а в боковом — голубоватую. Это наблюдается, например, на высокодисперсных коллоидных растворах серы.

Уравнение Рэля справедливо для монодисперсных разбавленных коллоидных растворов при размерах частиц дисперсной фазы $r < 0,1\lambda$, т. е. $r < 40 \div 70$ нм (длина волны видимой части спектра 400—700 нм).

Более общая теория рассеяния света и соответствующие расчетные формулы, справедливые для дисперсных систем всех степеней дисперсности, были предложены Г. Ми. Он учел, что при больших размерах частиц ($r > 0,1\lambda$) наряду с электрическими возникают и магнитные поля, что осложняет картину рассеяния света системой и делает ее очень чувствительной к отношению r/λ . Максимум рассеяния согласно теории Ми наблюдается для систем с размерами частиц от $1/4$ до $1/3 \lambda$. Теория Ми охватывает также системы с частицами, проводящими электрический ток, для которых формула Рэля непригодна. Согласно теории Ми интенсивность светорассеяния проходит для проводящих частиц через максимум, положение которого зависит в основном от длины световой волны.

Рассеянный свет всегда частично поляризован даже в том случае, если падающий свет не поляризован. При этом для частиц малых размеров свет, рассеянный под углом 90° , поляризован полностью, а вдоль направления падающего луча (угол рассеяния 180 и 0°) не поляризован вовсе. На рисунке 96 показано распределение интенсивности рассеянного света, направленного под различным углом по отношению к направлению падающего света. Незаштрихованная область соответствует неполяризованному свету, заштрихованная — поляризованному.

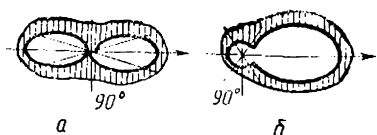


Рис. 96. Диаграммы Ми, характеризующие рассеяние и поляризацию света очень малой частицей (а); крупной частицей (б).

В гомогенных системах (в чистых жидкостях и газах) благодаря флуктуациям плотности коэффициенты преломления соседних микроскопических объемов могут различаться, что влечет за собой рассеяние света. Разность показателей преломления, обусловленная флуктуациями, обычно столь мала, что

рассеяние, вызванное ими, трудно обнаружить. Тем не менее, если луч света проходит через большую толщу среды, светорассеяние заметно себя проявляет. Так, луч солнечного света, проходящий через большую толщу атмосферы, рассеивается, что и определяет освещенность неба и его голубой цвет, связанный с преимущественным рассеянием коротковолновой голубой части спектра. Когда солнце находится близко к зениту, «белый» луч относительно мало обедняется лучами голубой части спектра и поэтому мы не замечаем слегка красноватый оттенок прямых солнечных лучей. Однако на заходе солнца лучи света проходят через слой атмосферы, больший в несколько десятков раз. Поэтому «белый» луч заметно обедняется голубой частью спектра и приобретает красную окраску.

§ 2. НЕФЕЛОМЕТРИЯ

Явление опалесценции лежит в основе прибора — нефелометра, с помощью которого определяют концентрацию и среднюю величину коллоидных частиц. Для конкретных дисперсной фазы и дисперсионной среды при использовании определенного источника освещения величины n_1 , n_2 , ρ и λ , входящие в уравнение (XII.1.1), сохраняют постоянное значение. Поэтому уравнение Рэлея принимает вид:

$$I = kcvI_0, \quad (\text{XII.2.1})$$

где

$$k = \frac{24\pi^3}{\rho\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 = \text{const}$$

При нефелометрическом исследовании (рис. 97) в два совершенно одинаковых сосуда наливают одинаковые коллоидные растворы различной концентрации. В одном из них (стандартном) концентрация известна, в другом подлежит определению. Оба сосуда освещаются одним источником света. Рассеянный свет от обоих коллоидных растворов попадает на световое поле, которое имеет форму круга. Одна половина светового поля освещается рассеянным светом, идущим от стандартного раствора, другая — от исследуемого. С помощью спе-

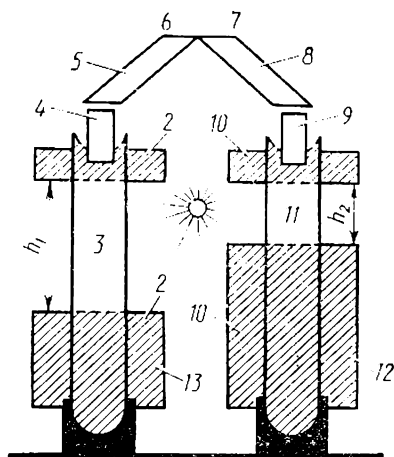


Рис. 97. Схема нефелометра.

циальных затворов изменяют высоту освещенной части сосудов h_1 и h_2 , добиваясь одинаковой освещенности обеих половин поля. Допуская, что объем коллоидных частиц в обоих растворах одинаков, получим $k' = kv = \text{const}$ для обоих растворов. При одинаковой освещенности обеих половин поля

$$I_1 = I_2 = k' c_1 I_{01} = k' c_2 I_{02}. \quad (\text{XII.2.2})$$

где I_{01} и I_{02} — сила света, падающего на сосуды с исследуемым и стандартным раствором, c_1 и c_2 — концентрация этих растворов. Преобразуя (XII.2.2), получим:

$$c_1 = c_2 \frac{I_{02}}{I_{01}} = c_2 \frac{h_2}{h_1}, \quad (\text{XII.2.3})$$

где h_2 и h_1 — высота освещенной части сосудов, которая легко отсчитывается на приборе. Очевидно, что $\frac{I_{02}}{I_{01}} = \frac{h_2}{h_1}$, так как сила падающего света на раствор пропорциональна освещенной части сосуда.

§ 3. УЛЬТРАМИКРОСКОП

Частицы коллоидной степени дисперсности не могут быть видимы в поле оптического микроскопа. Разрешающая способность микроскопа S определяется наименьшим расстоянием между двумя несамосветящимися точками, которые отдельно может воспринимать наш глаз. Она равна: $S = 0,51 \lambda / A$, где λ — длина световой волны, A — так называемая численная апертура объектива, равная

$$A = n \sin \frac{\alpha}{2}, \quad (\text{XII.3.1})$$

где n — показатель преломления среды, находящейся между предметом и объективом, α — угол между крайними лучами, входящими в объектив. Для повышения численной апертуры пространство между предметом и объективом заполняется иммерсионной жидкостью с большим n . Если между предметом и объективом находится воздух, то максимальное значение апертуры равно единице. В этом случае максимальная разрешающая способность микроскопа для голубой части спектра составит: $S = 0,51 \lambda = 200$ нм. При использовании в качестве иммерсионной жидкости кедрового масла или вазелина, у которых показатель преломления 1,5, апертура равна 1,3, и соответственно разрешающая способность составит ~ 160 нм. Апертура и соответственно разрешающая способность повышаются при использовании конденсатора темного поля. Однако во всех случаях разрешающая способность оптического микроскопа не достигает величины, при которой могут быть видимы коллоидные частички ($r < 100$ нм).

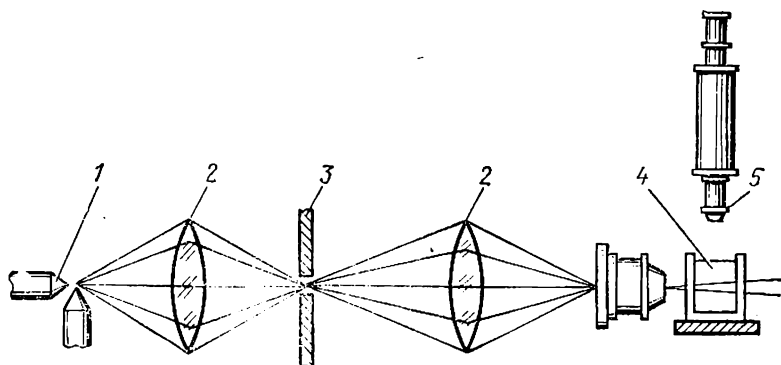


Рис. 98. Схема ультрамикроскопа:

1 — источник света; 2 — линзы; 3 — диафрагма; 4 — кювета с коллоидным раствором; 5 — объектив.

Возможность обнаружения отдельных частиц зависит от контраста объекта относительно фона. Так, например, при дневном освещении мы не сможем невооруженным глазом видеть зажженную спичку на расстоянии 500 м. Однако ночью на темном фоне зажженная спичка будет четко видна как светящаяся точка. Именно на этом основано применение ультрамикроскопа, с помощью которого можно видеть частицы с линейными размерами 10—300 нм в виде светящихся точек. Ультрамикроскоп представляет собой обычный оптический микроскоп с высокой разрешающей способностью. Различие заключается в том, что коллоидный раствор или другую дисперсную систему рассматривают при боковом освещении на темном фоне. Луч света, который проходит через систему, не попадает непосредственно в глаз наблюдателя. Только отдельные коллоидные частички благодаря светорассеянию становятся «видимыми» как отдельные светлые точки на темном фоне. Схема ультрамикроскопа представлена на рисунке 98. С помощью мощного источника света и системы линз создают узкий пучок света, который проходит через коллоидный раствор. Для того чтобы в поле микроскопа можно было различать отдельные частички, концентрация их должна быть незначительной, в противном случае свет, исходящий от отдельных частиц, сольется в сплошную светлую полосу.

Ультрамикроскоп дает возможность наблюдать частицы только в виде световых точек, наблюдать их движение, определять скорость их движения, определять концентрацию коллоидных частичек в наблюдаемом объеме, наблюдать коагуляцию частиц в виде слияния двух световых точек. Наблюдение с помощью ультрамикроскопа не позволяет непосредственно судить о размерах и форме коллоидных частиц, но их можно определить косвенным путем. Зная объем раствора V , наблюдаемого в поле ультрамикроскопа, зная массовую кон-

центрацию частиц c и подсчитанное при наблюдении число частиц v в объеме V , рассчитывают объем частицы v из соотношения

$$v = \frac{cV}{\rho v}, \quad (\text{XII.3.2})$$

где ρ — плотность дисперсной фазы.

Если коллоидная частица по форме приближается к сфере, то независимо от ее положения относительно направления светового потока интенсивность ее освещения в поле ультрамикроскопа будет неизменной. Иная картина наблюдается, если частицы имеют значительную асимметрию, например имеют форму палочек или листков. Интенсивность рассеянного света будет минимальной, если направление падающего луча света параллельно длинной оси палочки или листа, или максимальной, если направление падающего луча света перпендикулярно длинной оси. Вследствие непрерывного теплового движения частицы изменяют свое положение относительно направления светового потока, соответственно изменяется яркость рассеянного света, направленного в сторону объектива, и в результате будет наблюдаться мерцание. Это позволяет в какой-то мере оценить форму частицы.

Для определения скорости перемещения коллоидных частиц (величины сдвига в положении частицы за единицу времени) используют объектив, на который нанесена координатная сетка или оси координат с делениями. При заданном увеличении микроскопа на его столик помещают объект-микрометр — стеклянную пластинку с выгравированными делениями точно определенной величины. Сопоставляют размеры делений на координатных осях или координатной сетке объектива при заданном увеличении с делениями объект-микрометра. Затем вместо объект-микрометра помещают кювету с коллоидным раствором и наблюдают за перемещением частиц, которые проявляют себя в виде светящихся точек. Наличие в объективе координатной сетки и предварительная количественная оценка каждого ее элемента позволяют определить величину сдвига частички. Определение величины сдвига облегчается при использовании микрокиносъемки.

§ 4. ЭЛЕКТРОННЫЙ МИКРОСКОП

Электронный микроскоп позволяет получать изображения с большим увеличением. В нем вместо световых лучей используются пучки быстролетающих электронов, ускоренных электрическим напряжением 40—100 кВ. В электронном микроскопе используется двойственность природы электрона — корпускулярная и волновая. Величина волны, соответствующая летящему электрону, в зависимости от приложенного напряжения может быть доведена до 0,05 нм. Поэтому разрешающая

способность электронного микроскопа S может быть доведена до $S = 0,51 \cdot 0,05 = 0,025$ нм. Однако реально разрешающая способность электронного микроскопа значительно ниже вследствие электронно-оптической аберрации — искажений, размытия электронно-оптических изображений, вызываемых потерей энергии при взаимодействии электронов с веществом, нестабильностью источников питания и электронных линз и др. Тем не менее разрешение современных электронных микроскопов достигает $0,3 \div 0,5$ нм, что позволяет получать изображение частиц во всем диапазоне размеров, соответствующих коллоидным растворам. Ход лучей в электронном микроскопе такой же, как в обычном микроскопе. Роль оптических стеклянных или кварцевых линз в нем выполняют электромагниты. Получаемое изображение возникает на флуоресцирующем экране, позволяющем нашему глазу его видеть, или регистрируется на фотопластинке.

С помощью электронного микроскопа в отличие от ультрамикроскопа удается рассмотреть изображение и форму коллоидных частиц. Это позволило, например, изучить форму и строение вирусов, которые имеют размер 1—100 нм, наблюдать макромолекулы, например молекулы белков, динамику формирования коллоидных частиц, строение гелей и т. д. Одним из существенных ограничений электронной микроскопии при исследовании коллоидных растворов является необходимость получения объекта в твердом состоянии в очень тонком слое.

§ 5. РЕНТГЕНОГРАФИЯ И ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯ

Длина волны рентгеновских лучей того же порядка, что и расстояние между атомами и ионами в молекулах или кристаллах ($\sim 0,1$ нм). Поэтому кристалл ведет себя по отношению к рентгеновскому лучу как дифракционная решетка. Рентгеноструктурный метод исследования основан на том, что рентгеновские лучи, проходя через кристалл, отклоняются или отражаются вполне закономерным образом в зависимости от параметров кристаллической решетки. Помещая на их пути фотопленку, получают рентгенограмму кристалла в виде точечных пятен для упорядоченных структур или в виде тонких дуг для волокнистых и порошкообразных структур.

Для изучения структуры коллоидных частиц наиболее приемлемым оказался метод использования отраженных рентгеновских лучей Дебая — Шеррера, широко применяемый для исследования мелкокристаллических материалов. Попадая на фотопленку, отраженные лучи оставляют следы в виде дифракционных линий — тонких искривленных полос. Размытость этих полос зависит от размеров частиц. Поэтому, измерив ширину дифракционной линии, можно рассчитать размер коллоидных частиц. Рентгенографический метод сыграл большую роль в изучении кристаллической структуры многих зольей, природ-

ных полимеров и синтетических полимерных материалов, позволил выявить взаимное расположение их элементов. Таким путем были исследованы, в частности, структуры гемоглобина, витамина В₁₂, пенициллина.

Электроннографический метод исследования подобен рентгенографическому. Он основан на дифракции электронов кристаллами. Важная особенность электронографии по сравнению с рентгенографией заключается в более сильном (на несколько порядков) взаимодействии электрона с веществом и малостью длины электронной волны, что позволяет исследовать «на просвет» структуру частиц размером 1 ÷ 100 нм, т. е. коллоидной степени дисперсности. Электронографический метод был успешно использован при исследовании структуры многих коллоидных частиц, изучении поверхностных пленок, тонких адсорбционных слоев.

§ 6. АБСОРБЦИЯ (ПОГЛОЩЕНИЕ) СВЕТА КОЛЛОИДАМИ И ОКРАСКА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Окраска коллоидных растворов, как и других дисперсных систем, связана с явлениями рассеяния и поглощения света. Поглощение света имеет четко выраженный избирательный характер. Рассеяние света придает коллоиду красноватую окраску в проходящем свете и голубоватую в рассеянном. В целом окраска коллоидных растворов определяется результирующей наложения двух эффектов — рассеяния и поглощения света. С изменением степени дисперсности или формы частиц дисперсной фазы изменяется вклад обоих эффектов, что вызывает изменение окраски дисперсной системы.

Для молекулярных растворов поглощение света можно количественно оценить по формуле Ламберта — Бера:

$$I = I_0 e^{-k c \delta}, \quad (\text{XII.6.1})$$

где I и I_0 — интенсивность падающего света и света, прошедшего через раствор, c — концентрация растворенного вещества, δ — толщина слоя раствора, k — константа, называемая коэффициентом поглощения, зависящая от природы растворенного вещества и длины световой волны. Естественно, что в связи с избирательным характером абсорбции света формула (XII.6.1) справедлива лишь для монохроматического излучения. Относительная прозрачность в соответствии с (XII.6.1) будет выражена отношением

$$I/I_0 = e^{-k c \delta}, \quad (\text{XII.6.2})$$

а относительное поглощение

$$\frac{I_0 - I}{I_0} = 1 - e^{-k c \delta} \quad (\text{XII.6.3})$$

Для коллоидных растворов в формулу (XII.6.1) должна

быть внесена поправка, учитывающая рассеяние света, которое эквивалентно дополнительному поглощению света. Одна из модификаций формулы (XII.6.1), учитывающая светорассеяния, имеет вид:

$$I = I_0 e^{-k_0 \delta v^2 / \lambda^2}, \quad (\text{XII.6.4})$$

где v — объем коллоидной частицы.

Для золь металлов все закономерности намного сложнее. Для них отмечается аномалия как в поглощении света, так и в рассеянии. При этом для таких золь характерно значительное поглощение света, что определяет интенсивность их окраски. Для обоих оптических эффектов наблюдаются максимумы, зависящие от длины волны и степени дисперсности золя. Соответственно изменяется и их окраска в «белом» свете. Так, золи золота с частицами приблизительно сферической формы радиусом 20 нм имеют максимум абсорбции при $\lambda = 530$ нм, что отвечает абсорбции зеленых лучей. Соответственно они приобретают красную окраску. Золи золота с радиусом 30 нм имеют максимум абсорбции при $\lambda = 600$ нм. При этом золь приобретает синюю окраску. Приведенные данные находятся в достаточно хорошем согласии с теоретическими расчетами Ми.

В заключение следует отметить, что в ряде случаев и для неметаллических золь характерна яркая окраска (золи берлинской лазури, гидроксида железа (III), сульфида сурьмы), интенсивность которой заметно снижается при понижении степени дисперсности.

Глава XIII. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

На заре развития коллоидной химии считалось, что коллоидным растворам не присущи явления диффузии и осмоса. Эта особенность коллоидных растворов считалась одной из их отличительных признаков. Однако использование более точных методов исследования показало, что это не так. Более того, изобретение ультрамикроскопа (1903 г.) позволило непосредственно наблюдать движение отдельных коллоидных частиц, связать интенсивность этого движения с величиной коэффициента диффузии. Наблюдение за поведением отдельных коллоидных частиц позволило проверить и подтвердить расчеты, базирующиеся на молекулярно-кинетической теории, формулы диффузии, седиментационного равновесия и т. д.

§ 1. БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

В 1827 г. английский ботаник Р. Броун заметил, что частицы цветочной пыльцы, взвешенные в воде, находящиеся в поле зрения микроскопа, непрерывно двигаются по сложным траекто-

риям, ни на мгновение не оставаясь в покое. Это непрерывное движение пыльцы вначале пытались объяснить проявлением особенностей живой материи. Однако такое объяснение вскоре было опровергнуто. Оказалось, что подобное непрерывное движение совершают и неорганические частицы. Дальнейшие исследования показали, что отдельные частицы движутся совершенно независимо одна от другой. Движение частиц происходит тем энергичнее, чем меньше их размеры. Была обнаружена универсальность броуновского движения. Оно наблюдалось и у частиц, взвешенных в газе (воздухе). Попытки объяснить броуновское движение конвекционными потоками, нагреванием под действием световых лучей также оказались несостоятельными. Только в 1905 г. А. Эйнштейн на основе законов статистической механики дал точную количественную теорию броуновского движения.

Известно, что фундаментальные исследования Л. Больцмана, заложившие основу статистической физики, отвергались многими крупнейшими физиками того времени. Теория броуновского движения, созданная А. Эйнштейном, подтвержденная экспериментально, продемонстрировала полную достоверность основных положений Л. Больцмана. Не меньшую роль здесь сыграли теоретические исследования М. Смолуховского, которые отличались от работ А. Эйнштейна лишь несколько меньшей строгостью, но большей наглядностью.

Проведя теоретическое исследование диффузии взвешенных в жидкости шаров малой величины (модель глобулярных коллоидных частиц), А. Эйнштейн вывел формулу

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r}, \quad (\text{XIII.1.1})$$

где D — коэффициент диффузии, r — радиус частицы, N — число Авогадро, η — коэффициент вязкости дисперсионной среды. Как следует из формулы (XIII.1.1), коэффициент диффузии зависит от температуры, вязкости дисперсионной среды и размеров коллоидной частицы. Коллоидная частица, которая перемещается в результате ударов, наносимых ей молекулами, все время меняет свое направление и скорость. Она претерпевает в воздухе 10^{16} столкновений в секунду, а в воде — 10^{20} . По расчетам М. Смолуховского, она при этом должна приобретать скорость порядка 10^2 — 10^4 см/с.

При учете увеличения микроскопа эта скорость становится настолько большой, что наш глаз непосредственно не в состоянии следить за движением частицы. Частица описывает сложнейший зигзагообразный путь (смещения), изменяя свое направление 10^{16} — 10^{20} раз в секунду. Мы замечаем смещение частицы только тогда, когда геометрическая сумма всех смещений достигает заметной величины. Кроме того, следует учесть, что движение, наблюдаемое в микроскопе, — это проекция смеще-

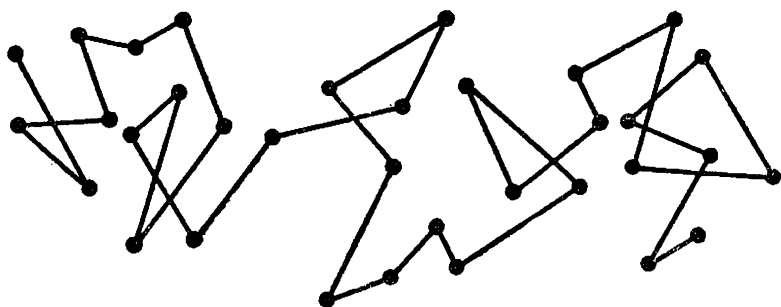


Рис. 99. Схема диффузионного движения коллоидной частицы.

ния в пространстве на плоскость. Соединяя прямыми линиями положения частицы в поле ультрамикроскопа через определенные равные промежутки времени, получают ломаную зигзагообразную линию, показанную на рисунке 99. Каждый отрезок этой ломаной есть проекция сдвига частицы за время наблюдения.

При исследовании на столик ультрамикроскопа помещают кювету с коллоидным раствором и наблюдают за перемещением частиц. Наличие в объективе координатной сетки и предварительная количественная оценка величины каждого ее элемента при заданном увеличении дают возможность количественно определить величину сдвига за время τ . Для расчета принимают среднеквадратичную величину смещения (сдвига) \bar{x}^2 :

$$\bar{x}^2 = \frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}{n}, \quad (\text{XIII.1.2})$$

где x_1, x_2, \dots, x_n — отдельные наблюдаемые смещения частицы, n — число смещений. Исследовав теоретически беспорядочное движение отдельных частиц, А. Эйнштейн вывел формулу, связывающую коэффициент диффузии со среднеквадратичной величиной сдвига:

$$\bar{x} = \sqrt{2D\tau} \quad (\text{XIII.1.3})$$

Сопоставив (XIII.1.1) и (XIII.1.3), получаем:

$$\bar{x} = \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{\tau}{3\pi\eta r}} \quad (\text{XIII.1.4})$$

и далее

$$N = \frac{1}{\bar{x}^2} \frac{RT}{3\pi\eta r} \tau \quad (\text{XIII.1.5})$$

Формула (XIII.1.5) позволяет вычислить число Авогадро по результатам определения частных значений величин сдвига.

коэффициента вязкости и размера частиц. Ж. Перрен и его ученики полностью подтвердили правильность формул А. Эйнштейна. Они наблюдали с помощью микроскопа за движением отдельных частиц гуммигута и регистрировали их положения через равные промежутки времени. Подставив полученные результаты в формулу (XIII.1.5), они получили значение числа Авогадро N , близкое к действительному. Позднее Т. Сведберг, произведя подобные исследования, также вычислил число Авогадро. Он, кроме того, подверг экспериментальной проверке формулу (XIII.1.4), исследовав величину сдвига частиц в коллоидных растворах золота с частицами величиной r , равной 27 и 52 нм. Результаты этого исследования полностью подтвердили уравнение (XIII.1.4).

Формула (XIII.1.1) также была подвергнута экспериментальной проверке. Так, при постоянной температуре изменяли вязкость дисперсионной среды. В этом случае величина сдвига $\bar{x}^2 = \frac{\tau}{\eta} k$, где $k = \frac{RT}{3\pi r N}$ — величина постоянная. Была проведена проверка формулы при различном отношении τ/η и постоянном значении всех остальных величин, а также при различных значениях длительности наблюдений. Во всех случаях было получено хорошее совпадение вычисленных и экспериментальных величин. На основе экспериментальных данных (измерений температуры, определения вязкости и величины сдвига) были вычислены размеры коллоидных частиц.

Экспериментальной проверке была подвергнута и теория флуктуаций, созданная М. Смолуховским. В частности, были подвергнуты проверке результаты теоретических расчетов изменения во времени числа частиц, находящихся в данный момент в данном объеме. Сопоставления расчетных и экспериментальных данных были проведены Т. Сведбергом.

При экспериментальной проверке Т. Сведберг проводил наблюдение тонкого слоя коллоидного раствора золота толщиной 2 мкм при помощи щелевого ультрамикроскопа. Этот слой освещался 30 раз в минуту через равные промежутки времени. Поле зрения микроскопа с помощью диафрагмы было уменьшено настолько, чтобы при освещении было видимо удобное для отсчета небольшое число частиц. Однако наблюдаемый элемент объема при такой методике выделялся недостаточно четко. Поэтому эта методика была в дальнейшем усовершенствована, что позволило получить более точные результаты, которые привели к согласию с теорией.

Молекулы и атомы, представление о которых вводилось молекулярно-кинетической теорией, оставались невидимыми. Молекулярно-кинетическую теорию можно было экспериментально проверить только в интегральном виде. В связи с этим известный немецкий физико-химик В. Оствальд и идеалистическая философская школа, которую он возглавлял, отрицали реальность существования атомов и молекул. Что же ка-

сается молекулярно-кинетической теории, то они считали, что с помощью таких, с их точки зрения удобных «фикций», как атомы и молекулы, можно получить полезные результаты и что такие же результаты можно было бы получить даже без представлений о молекулах.

Теория коллоидных растворов со всеми ее выводами и уравнениями, в основе которых лежит молекулярно-кинетическая теория, получила полное экспериментальное подтверждение не только в интегральной форме. При исследовании коллоидных растворов можно было непосредственно видеть отдельную частичку, подсчитать количество частиц, определить скорость их движения, величину и частоту флуктуаций. Таким образом, была доказана достоверность основных предпосылок и выводов молекулярно-кинетической теории на отдельных частицах. Примечательно, что М. Смолуховский, оценивая экспериментальные исследования Ж. Перрена, Т. Сведберга и др., подтвердившие его теоретические формулы и формулы А. Эйнштейна, писал, что «они представляют собою действительно классический опытный материал для доказательства кинетической атомистики ...». Результаты этих экспериментов вынудили последователей школы В. Оствальда признать реальность существования атомов и молекул.

§ 2. КИНЕТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И СЕДИМЕНТАЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ

Кинетическая устойчивость любой дисперсной системы зависит от интенсивности теплового движения и силы земного тяготения частиц, которая определяется их массой.

Согласно классическим термодинамическим представлениям все частицы, плотность которых превышает плотность дисперсионной среды, должны были бы осесть на дно сосуда. В действительности же вследствие флуктуаций в соответствии с теорией броуновского движения они распределяются по высоте по так называемому гипсометрическому (барометрическому) закону. Распределение молекул газа (или коллоидных частиц) по высоте определяется интенсивностью теплового движения и силой земного притяжения, зависящей от массы молекул (частиц) и от интенсивности теплового движения. В результате этих двух факторов устанавливается стационарное состояние. При этом молекулы распределяются по высоте по гипсометрическому закону:

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \frac{RT \ln c_1/c_2}{Nmg}, \quad (\text{XIII.2.1})$$

где N — число Авогадро, m — масса частицы, g — ускорение силы тяжести, c_1 и c_2 — концентрация молекул (частиц) на высоте h_1 и h_2 соответственно.

Ж. Перрен, исследовавший распределение по высоте моно-

дисперсного золя гуммигута с размерами частиц 1 мкм, показал, что через каждые 30 мкм по высоте число частиц убывало вдвое, т. е. при возрастании высоты в арифметической прогрессии число частиц уменьшалось в геометрической прогрессии. Таким образом, он доказал, что распределение частиц, взвешенных в жидкости, подчиняется гипсометрическому закону. Для таких систем в уравнение (XIII.2.1) нужно внести поправку на уменьшение веса частиц, погруженных в жидкость, в соответствии с законом Архимеда $(\rho - \rho_0)/\rho$, где ρ — плотность дисперсной фазы, ρ_0 — плотность дисперсионной среды.

Для коллоидных растворов удобнее в уравнении (XIII.2.1) заменить отношение $\frac{c_1}{c_2}$ на $\frac{n_1}{n_2}$, где n_1 и n_2 — концентрация, выраженная числом частиц в единице объема. В результате уравнение (XIII.2.1) принимает вид:

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \frac{\rho RT \ln(n_1/n_2)}{Nmg(\rho - \rho_0)} \quad (\text{XIII.2.2})$$

Уравнения (XIII.2.1) и (XIII.2.2) позволяют вычислить, на какой высоте концентрация частиц изменится в заданное количество раз. Расчеты показывают, что для такой системы, как воздух, высота h_2 , на которой концентрация кислорода уменьшается вдвое, составляет 5 км. Высота, на которой концентрация уменьшится в 10^6 раз, равна 100 км. Для такой системы, как коллоидный раствор золота в воде с величиной частиц 1,86 нм, концентрация частиц уменьшится вдвое на высоте 215 см и в 10^6 раз на высоте 4300 см. Для грубодисперсного золя золота с величиной частиц 186 нм (в сто раз большей) уже на высоте 0,2 мкм концентрация уменьшится вдвое, а на высоте 4 мкм уменьшится в 10^6 раз. Это означает, что практически все частицы золота сконцентрируются вблизи дна сосуда, а на высоте $h = 4$ мкм будет практически чистая дисперсионная среда. Такая система будет кинетически неустойчивой. Коллоидный раствор с величиной частиц 1,86 мкм обладает более высокой кинетической устойчивостью.

Для количественной оценки кинетической неустойчивости дисперсных систем может быть использован критерий $\frac{d \ln n}{dh}$, где n — число частиц в единице объема. Этот критерий показывает, как быстро происходит относительное изменение концентрации частиц по высоте, т. е. характеризует кинетическую неустойчивость системы. После несложных преобразований (XIII.2.2) можно получить:

$$\ln n_0 - \ln n = \frac{Nmg}{RT} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \cdot (h - h_0), \quad (\text{XIII.2.3})$$

где n_0 — число частиц в единице объема на фиксированной высоте h_0 . После дифференцирования (XIII.2.3) получим:

$$-\frac{d \ln n}{dh} = \frac{Nmg}{RT} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \quad (\text{XIII.2.4})$$

При увеличении радиуса частиц в 100 раз величина $d \ln n/dh$ увеличивается в 10^6 раз. Таким образом, устойчивость одной и той же системы в пределах коллоидной степени дисперсности (1—100 нм) может различаться в миллион раз.

Из (XIII.2.4) следует, что, чем меньше разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды ($\rho - \rho_0$), тем больше кинетическая устойчивость системы. Если плотности равны $\rho = \rho_0$, то $\frac{d \ln n}{dh}$ обращается в нуль, т. е. концентрация дисперсной фазы не изменяется по высоте. В этом случае система абсолютно кинетически устойчива. Если плотность дисперсной фазы меньше плотности дисперсионной среды ($\rho < \rho_0$), то $(\rho - \rho_0) < 0$ и соответственно $\frac{d \ln n}{dh} > 0$. Это означает, что частицы будут всплывать, концентрация дисперсной фазы возрастает по высоте (например, концентрация частичек жира в молоке).

Уравнения (XIII.2.2) — (XIII.2.4) характеризуют стационарное состояние дисперсной системы, которое получило название «седиментационное равновесие». Для того чтобы система пришла к этому состоянию, необходимо некоторое время, зависящее от скорости оседания (или всплывания) частиц. По известной формуле Стокса скорость u оседания частиц равна:

$$u = \frac{2}{9} \frac{r^2(\rho - \rho_0)}{\eta} g, \quad (\text{XIII.2.5})$$

где η — коэффициент вязкости системы. Все остальные символы такие же, как в уравнениях (XIII.2.1) и (XIII.2.2).

Расчеты, выполненные по уравнению (XIII.2.5) для частиц плотностью $\rho \cong 10 \text{ г/см}^3$ и плотностью дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \text{ г/см}^3$ при вязкости среды $\eta = 0,0015 \text{ Па} \cdot \text{с}$, показали, что частицы с радиусом 100 нм проходят путь 1 см за 5,86 с, частицы с радиусом 10 нм — за 16 часов, а частички с радиусом 1 нм за 19 лет. Эти расчеты показывают необходимость длительного времени ожидания для установления равновесия. К тому же следует заметить, что установление равновесия потребует сохранения состояния покоя и постоянства температуры, чтобы избежать появления конвективных потоков.

Для того чтобы ускорить оседание частиц, А. В. Думанский предложил использовать быстровращающиеся центрифуги с целью замены сил земного тяготения центробежной силой. Впоследствии Т. Сведберг создал ультрацентрифугу, в которой центробежная сила превышала силу земного тяготения в 900 000 раз. Как следует из (XIII.2.1) и (XIII.2.2), в этом случае величина Δh уменьшится во столько же раз, и все коллоидные частицы расположатся в непосредственной близости от дна сосу-

да. Во столько же раз в соответствии с (XIII.2.5) возрастает и скорость оседания частиц. Это позволило с помощью ультрацентрифуг решить ряд задач, используя уравнения (XIII.2.1) и (XIII.2.2), а именно определить средний размер коллоидных частиц, распределение их по размерам и даже качественно оценить отклонение частиц от сферической формы.

Использованная Т. Сведбергом центрифуга имела дископодобный ротор, в котором было сделано несколько вырезов. В этих вырезах закреплялись кюветы с коллоидными растворами. Кожух центрифуги имел вырезы для освещения коллоидных растворов, их наблюдения и фотографирования. Хотя кювета, заполненная коллоидным раствором, вращается с чрезвычайно большой скоростью, она при наблюдении и фотографировании кажется неподвижной. Этот оптический эффект известен каждому. Если на киноэкране демонстрируется какой-либо неподвижный объект, то это не означает, что кинолента перестает двигаться в аппарате. Она движется, но одинаковые кадры сменяются менее чем за 0,1 с. При такой скорости наш глаз не улавливает смены кадров, и кадр кажется наблюдателю неподвижным. В ультрацентрифуге смена кадров происходит значительно быстрее, и нашему глазу кюветы с коллоидным раствором кажутся неподвижными. При вращении ротора центрифуги коллоидные частицы отбрасываются центробежной силой к периферии (т. е. к дну кюветы). При установлении седиментационного равновесия можно экспериментально определить распределение концентрации по высоте кюветы и вычислить радиус по уравнению (XIII.2.2).

§ 3. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Осмотическое давление любого раствора зависит от количества растворенных частиц и не зависит от их природы и величины. В коллоидных системах число частиц в единице объема много меньше числа молекул растворенного вещества в единице объема истинного раствора. А. Эйнштейн на основе проведенных расчетов показал, что при одинаковых частичных концентрациях в сильно разбавленном растворе молекулы и взятые в равном количестве микроскопические и ультрамикроскопические частицы создают одинаковое осмотическое давление π . Так как величина этих частиц значительно больше, то при равных массовых концентрациях осмотическое давление, создаваемое ими, существенно меньше.

В разбавленном идеальном растворе (см. главу V)

$$\pi = cRT = \frac{1}{8} n m u^2, \quad (\text{XIII.3.1})$$

где c — концентрация растворенного вещества (моль/л), m — масса частиц, n — число частиц, u^2 — средняя квадратичная

скорость их. Для двух различных растворов уравнение (XIII.3.1) можно записать так:

$$\pi_1 = \frac{1}{3} n_1 m_1 \bar{u}_1^{-2}; \quad \pi_2 = \frac{1}{3} n_2 m_2 \bar{u}_2^{-2}$$

При одинаковой температуре $m_1 \bar{u}_1^{-2} = m_2 \bar{u}_2^{-2}$, откуда

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{n_1}{n_2} \quad (\text{XIII.3.2})$$

Поскольку линейные размеры коллоидных частиц обычно на 2—3 порядка больше линейных размеров молекул, то при одинаковых весовых концентрациях количество частиц в единице объема коллоидных растворов будет на 6—9 порядков меньше, чем в истинных растворах; соответственно во столько же раз будет меньше осмотическое давление. Поэтому определение осмотического давления и зависящих от него эффектов — понижения температуры кристаллизации $\Delta T_{\text{затв}}$ и повышения температуры кипения $\Delta T_{\text{кип}}$ — связано со значительными экспериментальными трудностями. Достаточно сказать, что осмотическое давление золя золота при концентрации 1 мг/л, $T = 273$ К и линейной величине частиц 25 нм равно $3,63 \cdot 10^{-6}$ Н/м². Определение столь малых величин осмотического давления и изменения температур кристаллизации и кипения осложняется и тем, что уже небольшое количество примесей электролитов будет вносить существенные ошибки при измерении.

Практически измерение осмотического давления используют для определения величины частиц высокомолекулярных соединений, которые в отличие от типичных коллоидов являются сравнительно концентрированными, кроме того, устойчивость растворов ВМС не требует присутствия электролитов. Удастся получать сравнительно концентрированные коллоидные растворы Fe(OH)₃, V₂O₅, Al₂O₃, SiO₂, частицы которых имеют форму нитей. Их агрегаты образуют рыхлые губчатые структуры и связывают большой объем жидкости. Поэтому для расчета их осмотического давления формула (XIII.3.1) должна быть скорректирована:

$$\pi = cRT = \frac{c_v}{M(1 - N_c)} RT, \quad (\text{XIII.3.3})$$

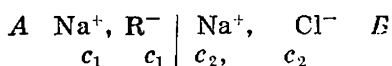
где c_v — весовая концентрация, M — молярная масса, N_c — доля растворителя, связанная коллоидными частицами.

§ 4. РАВНОВЕСИЕ ДОННАНА

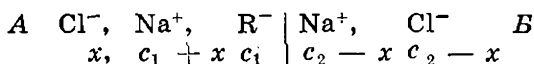
Для систем, в состав которых входят высокомолекулярные электролиты (полиэлектролиты), диффузия которых ограничена мембраной, и низкомолекулярные электролиты, диффузия протекает несколько необычно. Эта особенность, приводящая к

неравномерному распределению низкомолекулярных электролитов, получила теоретическое обоснование в работах Доннана. Рассмотрим две типичные модели системы, содержащей полиэлектролит и раствор низкомолекулярного электролита. Система *A* представляет собой золь, отделенный от раствора низкомолекулярного электролита мембраной, непроницаемой для высокомолекулярных ионов (полиионов) и проницаемой для ионов низкомолекулярных. Система *B* представляет собой студень, в котором равномерно распределены фиксированные в пространстве (неподвижные) полиионы, соприкасающиеся с раствором низкомолекулярного соединения. Такими полиэлектролитами могут быть белки, нуклеиновые кислоты. Для обеих рассматриваемых систем общим является то, что высокомолекулярные ионы в отличие от низкомолекулярных ионов не могут свободно перемещаться по всему объему системы.

Пусть полиионы R^- несут отрицательные заряды, а противоположно заряженный ион Na^+ является общим для ВМС и НМС. Чтобы упростить расчет, примем, что объемы систем *A* и *B* одинаковы и равны единице. Начальное состояние такой системы изобразим схемой:



Из условия сохранения электронейтральности через мембрану должно пройти в любом из возможных направлений равное количество отрицательно заряженных и положительно заряженных ионов. Поскольку ионы R^- не могут диффундировать через мембрану, возможна только диффузия ионов Na^+ и Cl^- из части системы *B* в часть системы *A*. Диффузия будет протекать до тех пор, пока не установится равновесие, изображенное схемой:



где x — количество продиффундировавших ионов Na^+ и Cl^- . Если принять, что коэффициенты диффузии ионов Na^+ и Cl^- через мембрану в обоих направлениях одинаковы, то для момента равновесия можно записать:

для ионов натрия

$$k_1 (c_1 + x) = k_1 (c_2 - x), \quad (XIII.4.1)$$

для ионов хлора

$$k_2 x = k_2 (c_2 - x), \quad (XIII.4.2)$$

где k_1 и k_2 — коэффициенты пропорциональности. Перемножив почленно левые и правые части уравнений (XIII.4.1) и (XIII.4.2), после преобразования получим:

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2} \quad (XIII.4.3)$$

Из уравнения (XIII.4.3) следует, что при очень малой концентрации коллоидов (полиионов) в части системы А, когда c_1 значительно меньше, чем c_2 , т. е. $c_1 \ll c_2$, в знаменателе (XIII.4.3) можно пренебречь величиной c_1 . В этом случае получим:

$$x = \frac{c_2}{2} \quad (\text{XIII.4.4})$$

Это значит, что при малой концентрации коллоидов низкомолекулярный электролит равномерно распределится по всему объему по обе стороны мембраны. Наоборот, очень большая концентрация коллоидов (полиионов) в левой части системы будет препятствовать диффузии низкомолекулярного электролита — ионов Na^+ и Cl^- из правой части системы в левую. Если $c_1 \gg c_2$, то в знаменателе уравнения (XIII.4.3) можно пренебречь членом $2c_2$:

$$x = \frac{c_2^2}{c_1} \approx 0 \quad (\text{XIII.4.5})$$

Равновесие Доннана имеет большое биологическое значение. Так, в биологических клетках концентрация биополиэлектролитов (белка, нуклеиновых кислот) составляет 8—10%. В плазме крови содержится 7—9% белков. Однако кровь непосредственно не соприкасается с клетками. С ними соприкасается лимфа, заполняющая межклеточные и межтканевые пространства. Солевой состав лимфы почти не отличается от крови, но содержание полиэлектролитов (белков) в лимфе всего 0,01—0,03%. Именно поэтому в соответствии с (XIII.4.3) при введении соли в кровяную плазму лишь малая часть ее переходит в клетку, в которой поддерживается стабильный солевой состав.

Если в состоянии равновесия при $c_1 > c_2$ ввести хлорид натрия в левую часть системы, то равновесие нарушится и ионы Na^+ и Cl^- в соответствии со вторым законом термодинамики будут диффундировать в правую часть системы, т. е. от меньшей концентрации к большей. Такой самопроизвольный перенос вещества от меньшей концентрации к большей в биологических объектах неправомерно трактуется идеалистами как неподчинение биологических объектов второму закону термодинамики. Отсюда делается более широкое обобщение о неподчинении биологических объектов законам неорганической неживой природы и вытекающий отсюда теологический вывод о том, что биологические объекты не подчиняются общим законам материального мира.

Из уравнения (XIII.4.3) следует, что после установления мембранного равновесия активность (концентрация) ионов по обе стороны мембраны неодинакова. Если в оба растворителя погрузить хлор-серебряные или каломельные электроды, то между ними возникнет разность потенциалов. Образуется концентрационный элемент, ЭДС которого определяется отношением активностей. Эта ЭДС получила название потенциала Доннана.

Глава XIV. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

§ 1. ЭЛЕКТРООСМОС И ЭЛЕКТРОФОРЕЗ

Возникновение электрического заряда на поверхности играет чрезвычайно большую роль в физической химии дисперсных систем и поверхностных явлений. Явления, связанные с взаимодействием электрического поля с зарядом жидкости или с поверхностным зарядом диспергированных частиц твердого тела, получили название электрокинетических.

Движение жидкости относительно стенок твердых тел при наложении электрического поля получило название «электроосмос». Движение твердых частиц под воздействием электрического поля названо электрофорезом. (В литературе встречается название «катафорез» — синоним электрофореза). Оба эти явления были впервые открыты и описаны (в 1809 г.) профессором Московского университета Ф. Ф. Рейсом.

Если в нижнюю зону U-образной трубки поместить пористое тело или пучок большого числа стеклянных капилляров (рис. 100), заполнить оба колена U-образной трубки сильно разбавленным водным раствором электролита и пропускать постоянный ток, то жидкость будет перемещаться из одного колена в другое, т. е. будет осуществляться явление электроосмоса. Если пористая масса — стекло, то вода будет перемещаться к катоду. Объясняется это тем, что поверхность стекла адсорбирует гидроксид-ионы. В водном растворе остаются свободные ионы гидроксония, которые движутся по направлению к катоду, увлекая за собой полярные молекулы воды. Согласно правилу Куэна в большинстве случаев при контакте двух тел с различными диэлектрическими проницаемостями тело с большей величиной диэлектрической проницаемости заряжается положительно, тело с меньшей — отрицательно. Это правило обычно соблюдается для чистых жидкостей; присутствие посторонних электролитов может существенно изменить картину. На величине заряда сказывается и специфика контактирующих тел. Так, при контакте вс-

ды с алундом (Al_2O_3), имеющим основной характер, алунд заряжается положительно, адсорбируя ионы H_3O^+ , а вода — отрицательно.

Электрофорез в опытах Рейса был осуществлен следующим образом: частицы диспергированной в воде глины (суспензия глины в воде) передвигались при наложении электрического поля к аноду; следовательно,

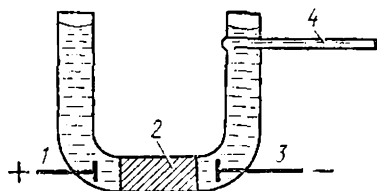


Рис. 100. Прибор для наблюдения электроосмоса: 1, 3 — электроды; 2 — пористое тело; 4 — трубка для отвода воды.

частицы глины несут отрицательный заряд. Явление электрофореза является одной из характерных особенностей коллоидных растворов. Диспергированные частицы приобретают заряд вследствие избирательной адсорбции ионов. Значительная адсорбция характерна особенно для тех ионов, которые могут достраивать кристаллическую решетку частицы. Так, например, ионы Ag^+ или ионы I^- хорошо адсорбируются коллоидными частицами (AgI)_m.

Электрофорез в настоящее время играет большую роль в машиностроении. В течение последних лет широкое применение получили материалы, которые представляют собой композиции из металлов и неметаллов, совмещающие ценные свойства их составляющих. Композиционные материалы наносят в виде электролитических покрытий на металлы. При этом происходит совместное осаждение металла и неметалла. Последний переносится к электроду в виде диспергированных частиц в результате диффузии и электрофореза.

Электрофоретически наносят слой неметалла на металл, например: слой различных пластических масс, слой латекса (который в дальнейшем подвергается вулканизации), слой оксидов редкоземельных металлов (в процессе изоляции нагревательных спиралей).

Для наблюдения электрофореза используют прибор, который представляет собой U-образную стеклянную градуированную трубку 1 с двумя кранами 4 (рис. 101). Снизу эта трубка соединена краном 5 с трубкой 3, которая переходит вверх в воронку. Прибор заполняется через воронку коллоидным (обычно окрашенным) раствором при открытых кранах, после чего все краны закрывают и избыток раствора из обоих колен сливают. Затем в оба колена наливают прозрачный, неокрашенный раствор электролита, электропроводность которого должна быть равной электропроводности исследуемого коллоидного раствора. Затем осторожно открывают краны 4 и кран 5. Коллоидный раствор поднимается выше кранов 4, вытесняя вверх прозрачный раствор электролита до тех пор, пока электроды 2 не окажутся погруженными в раствор электролита. После этого кран 5 закрывают. Между землем и раствором электролита устанавливается четкая граница, которая при наложении разности потенциалов от внешнего источника на электроды 2 перемещается. В одном колене эта граница поднимается, в другом понижается. Наблюдая за скоростью перемещения окрашенной границы, можно рассчитать величину потенциала движущихся коллоидных частиц относительно жидкой фазы.

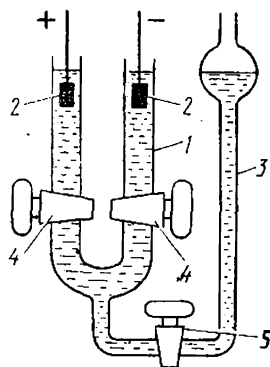


Рис. 101. Прибор для наблюдения электрофореза.

§ 2. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Рассмотрим вопрос о заряде коллоидных частиц, от которого в существенной мере зависит их агрегативная устойчивость. Возникновение этого заряда частиц связано с избирательной адсорбцией ионов из раствора. В ряде случаев частицы могут приобретать заряд за счет собственной ионизации. Так, например, вольфрамовая и оловянная кислоты, кислые красители отщепляют в воде ионы водорода, а остающиеся на поверхности анионы составляют отрицательную обкладку у двойного слоя. Однако количество зарядов и их плотность не определяют непосредственно устойчивость коллоидных систем. Коллоидные частицы находятся в непрерывном движении. Это создает условия, порождающие возникновение электрокинетического потенциала.

Если поверхность твердого тела приобрела заряд определенного знака (например, в результате адсорбции ионов), то ионы, несущие заряд противоположного знака, притягиваются к заряженной поверхности. При этом образуется двойной электрический слой (см. главу X). Между твердой заряженной поверхностью, с одной стороны, и жидкостью, с другой стороны, возникает разность потенциалов — скачок потенциала. Величина общего скачка потенциала определяется плотностью заряда, которая зависит от адсорбции ионов твердой поверхностью (или от собственной ионизации поверхности). Для того чтобы каждый раз не повторять длинную фразу «ионы, несущие заряд, противоположный заряду твердой поверхности», вводится термин «противоионы».

Противоионы размещаются отчасти в плотной части двойного слоя, отчасти в диффузной части. Падение потенциала в диффузном слое ψ_1 меньше общего скачка потенциала, причем тем меньше, чем меньше противоионов находится в диффузном слое. При направленном движении жидкости относительно твердого тела (или, наоборот, твердого тела относительно жидкости) на поверхности твердого тела сохраняется неподвижный слой жидкости. Таким образом, скольжение жидкой фазы относительно твердой происходит не непосредственно на границе твердая фаза — жидкость, а в самой жидкости на расстоянии Δ от твердой фазы. Эта величина Δ имеет молекулярные размеры, сравнимые с размерами молекул. Часть противоионов остается в этом неподвижном слое жидкости, часть — в движущемся. Разность потенциалов между неподвижной частью системы и подвижной получила название «электрокинетический потенциал».

Таким образом, электрокинетический потенциал возникает только при направленном движении жидкости относительно твердого тела (или наоборот). Принципиального различия между этими двумя случаями нет. Если твердое тело (например, коллоидная частица) перемещается относительно неподвижной

жидкости, то вместе с твердым телом перемещается слой жидкости, неподвижно связанный с твердым телом. Скольжение и в этом случае происходит в жидкости на некотором расстоянии Δ от поверхности твердого тела.

Таким образом, электрокинетический потенциал — это разность потенциалов между поверхностью твердого тела и слоем жидкости, неподвижно связанной с твердым телом, с одной стороны, и жидкостью, которая перемещается относительно твердого тела (или наоборот, когда твердое тело перемещается относительно жидкости).

Величина электрокинетического потенциала обозначается греческой буквой ζ (дзета) и называется дзета-потенциалом; он отличается от падения потенциала ψ_1 в диффузном слое. Это объясняется тем, что граница скольжения, как правило, не совпадает с границей между слоем Гельмгольца и слоем Гуи, а отстоит на некотором расстоянии от этой границы (в сторону жидкости). Таким образом, величина электрокинетического потенциала зависит не только от характера падения потенциала в двойном и диффузном слоях, но и от характера движения жидкости вблизи твердой поверхности, которое в свою очередь связано с вязкостью жидкости.

Величина и плотность заряда твердой поверхности больше суммарного заряда твердой поверхности и связанной с ней неподвижно жидкости, в которой содержится некоторый избыток противоионов. Чем больше концентрация противоионов в этом неподвижном слое жидкости, который называется адсорбционным, тем меньше суммарный заряд твердой частицы (вместе с неподвижным слоем жидкости) и тем меньше электрокинетический потенциал.

Схема падения потенциала приведена на рисунке 102. Линия A_1B_1 показывает границу между слоем Гельмгольца и слоем Гуи (диффузным слоем).

Линия A_2B_2 показывает границу скольжения. Величина ε — термодинамический потенциал, величина; $\varepsilon - \psi_1$ — падение потенциала в слое Гельмгольца, ψ_1 — падение потенциала в диффузном слое и, наконец, ζ — электрокинетический потенциал.

Коллоидные частицы непрерывно перемещаются. Вместе с ними движется и слой жидкости, неподвижно связанный с частицей. В этом слое жидкости есть определенный избыток противоионов. Суммарный заряд

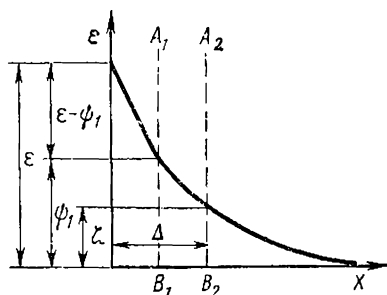


Рис 102. Схема падения потенциала в плотном слое и диффузном слое и границы скольжения, связанные с возникновением электрокинетического потенциала.

этой движущейся системы, от которого непосредственно зависит сила отталкивания, складывается из алгебраической суммы заряда твердой коллоидной частицы, которая называется ядром, и заряда противоионов, которые размещены в неподвижном (относительно ядра) адсорбционном слое жидкости. Плотность суммарного заряда, собственно говоря, и определяет величину электрокинетического потенциала, которая является усредненной величиной. Таким образом, величина электрокинетического потенциала определяет силу отталкивания между коллоидными частицами.

Величина ζ -потенциала существенно зависит от концентрации ионов в растворе. Чем больше концентрация ионов, тем большее количество противоионов накапливается в слое Гельмгольца и тем меньше их оказывается в диффузном слое. На распределение противоионов в двойном и диффузном слоях оказывает влияние валентность (точнее, заряд) противоионов. Чем больше заряд противоионов, тем сильнее они притягиваются к заряженной поверхности твердого тела, тем тоньше диффузный слой и соответственно меньше величина дзета-потенциала. Существенным также является поляризуемость и гидратация противоионов. Чем больше поляризуемость противоионов, тем больше дополнительные силы притяжения к заряженной поверхности, тем тоньше становится слой Гельмгольца. Поскольку радиусы анионов, как правило, значительно превышают радиусы катионов, то это облегчает их деформацию и способность поляризоваться. Если расположить близкие по своей природе ионы галогенов по возрастанию их радиуса (от F^- до I^-), то в том же порядке возрастут способности этих ионов снижать толщину слоя Гельмгольца и соответственно уменьшать дзета-потенциал.

Гидратная оболочка снижает силу взаимодействия между поверхностью твердого тела и противоионами. Чем прочнее гидратная оболочка, тем толще диффузный слой и тем больше дзета-потенциал. Вследствие этого, например, в ряду катионов первой группы ионы лития, имеющие наименьший радиус и поэтому наиболее сильно гидратированные, значительно меньше снижают дзета-потенциал, чем ионы Na^+ и K^+ . Наибольшее влияние на дзета-потенциал оказывают ионы Cs^+ , имеющие наибольший радиус и поэтому наименее прочно связанные с гидратной оболочкой.

Достаточная устойчивость коллоидного раствора обеспечивается при величине электрокинетического потенциала $\zeta = 0,07B$. При $\zeta < 0,03B$ у некоторой доли частиц силы отталкивания оказываются недостаточными, чтобы противостоять агрегации, и поэтому происходит слияние частиц, их укрупнение или коагуляция, которая неизбежно заканчивается седиментацией.

Величину электрокинетического потенциала можно вычислить по формуле, которая связывает скорость перемещения гра-

ницы «коллоидный раствор — бесцветный раствор» электролита (электрофоретическая скорость) с электрическими параметрами системы. Электрофоретическая скорость (т. е. скорость направленного переноса частиц) u прямо пропорциональна величине приложенного напряжения E от внешнего источника постоянного тока, величине дзета-потенциала, обратно пропорциональна вязкости раствора η и расстоянию между платиновыми электродами, измеренному вдоль траектории движения ионов и коллоидных частиц l :

$$u = \frac{\zeta ED}{4\pi\eta l} \quad (\text{XIV.2.1})$$

Отсюда величина электрокинетического потенциала равна:

$$\zeta = \frac{4\pi u \eta l}{ED} = \frac{4\pi u \eta}{HD}, \quad (\text{XIV.2.2})$$

где D — диэлектрическая проницаемость раствора, $H = \frac{E}{l}$ — напряженность поля (падение потенциала в растворе, отнесенное к единице длины пути коллоидных частиц и ионов).

Расчет дзета-потенциала при электроосмосе несколько видоизменяется, так как траектория движения жидкости и соответственно линейная скорость ее и напряженность поля H не могут быть непосредственно определены из-за сложности структуры капиллярно-пористых тел. Неопределенным является число пор, их протяженность, сечение, которое к тому же изменяется на протяжении длины поры. Поэтому при выводе расчетного уравнения используют легко определяемые экспериментальные величины: ток i , проходящий через прибор, и объемную скорость жидкости Q , т. е. объем жидкости, переносимый в единицу времени. Очевидно, $Q = S \cdot u$, где S — эффективное сечение пор, u — средняя линейная электроосмотическая скорость. Напряженность поля $H = E/l$, где E — напряжение от внешнего источника тока, l — эффективная длина пор. По закону Ома $i = E/R$, где R — электрическое сопротивление пористого слоя, разделяющего жидкости, $R = \frac{l}{\kappa S}$, где κ — удельная электропроводность жидкости. Очевидно, что

$$\kappa = \frac{iR}{l} \quad (\text{XIV.2.8})$$

Эксперименты показали, что подстановка величины электроосмотической скорости $u_{э.о}$ в (XIV.2.2) вместо электрофоретической скорости $u_{э.ф}$ приводит к одинаковым результатам, т. е. $u_{э.ф} = u_{э.о}$. Таким образом,

$$\zeta = \frac{4\pi\eta Q \kappa l}{EDS} = \frac{4\pi\eta Q \kappa}{Di} \quad (\text{XIV.2.4})$$

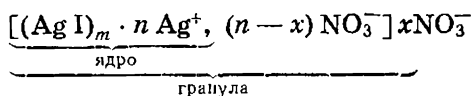
Уравнение (XIV.2.4), получившее название уравнения Гельмгольца — Смолуховского, позволяет определять дзета-потенциал из легко измеряемых экспериментально величин.

§ 3. СТРОЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ

Рассмотрим строение коллоидных частиц на примере коллоидного раствора иодида серебра, приготовленного из растворов AgNO_3 и KI при избытке AgNO_3 .

Твердая частица — ядро коллоидной частицы — кристалл иодида серебра $(\text{AgI})_m$ (рис. 103). Поверхность ядра адсорбирует преимущественно ионы Ag^+ , входящие в состав кристалла ядра, приобретая положительный заряд. Положим, количество ионов Ag^+ , адсорбированных ядром, равно n . Это количество ионов n входит в состав ядра. К заряженному ядру притягиваются противоионы NO_3^- , формируя двойной электрический слой. Часть противоионов ($n - x$) находится в адсорбционном слое, которые вместе с ядром составляют частицу, или, иначе, гранулу. Остальная часть противоионов (x) находится за поверхностью скольжения в свободном объеме раствора. Пунктиром изображена линия, замыкающая весь объем электролита, в котором находятся противоионы. Ядро вместе с адсорбционным слоем и слоем свободной жидкости, в котором находятся противоионы, называется мицеллой.

В коллоидной химии принята такая форма записи строения мицеллы:



Эта формула соответствует схеме коллоидной частицы, изображенной на рисунке 103.

Приведем еще одну формулу коллоидного раствора гидроксида железа (III).

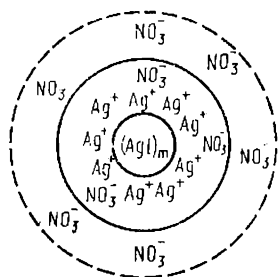
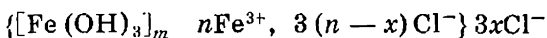


Рис. 103. Схема строения коллоидной частицы.

В этой формуле записано, что ядро коллоидной частицы представляет собой кристалл $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m$, на поверхности ядра находится n адсорбированных ионов Fe^{3+} , которые придают ядру положительный заряд. Противоионы Cl^- частично в количестве $3(n - x)$ расположены в адсорбционном слое, который перемещается совместно с частицей. Остальное количество противоионов $3x\text{Cl}^-$ находится в свободном объеме.

Глава XV. АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ И КОАГУЛЯЦИЯ

§ 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Коллоидные системы, кроме растворов ВМС, представляют собой термодинамически неустойчивые системы. Такие растворы не могут образоваться самопроизвольно, так как диспергирование твердого тела сопровождается увеличением поверхностной энергии. При дроблении твердого тела изменение внутренней энергии больше нуля: $\Delta U_1 > 0$. Изменение внутренней энергии, связанное с сольватацией, ΔU_2 отрицательно: $\Delta U_2 < 0$; для коллоидов величина ΔU_2 обычно незначительна, так как последние характеризуются малой связью с растворителем. Поэтому суммарное изменение энергии

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 > 0$$

Суммарное изменение энергии Гельмгольца равно: $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$. Увеличение энергии ΔU не компенсируется увеличением энтропии, связанным с равномерным распределением твердой фазы в среде (ΔS смещения больше нуля). В итоге изменение энергии Гельмгольца $\Delta A > 0$, что и определяет невозможность самопроизвольного образования раствора коллоидов. Отсюда вытекает термодинамическая неустойчивость коллоидного раствора. При образовании растворов ВМС, характеризующихся сильным взаимодействием макромолекул с растворителем, изменение внутренней энергии $\Delta U < 0$. Соответственно изменение энергии Гельмгольца $\Delta A < 0$; поэтому образование таких растворов происходит самопроизвольно; образуются термодинамически устойчивые системы.

Проблема устойчивости и коагуляции коллоидных растворов, как и других дисперсных систем (суспензий, эмульсий, аэрозолей и др.), является важнейшей проблемой коллоидной химии.

Термодинамическая неустойчивость коллоидных растворов приводит в отдельных системах к их быстрому разрушению. В то же время многочисленные системы (коллоидные растворы золота, иодида серебра, сульфида мышьяка и др.) могут существовать без изменения в течение многих лет. Связано это с препятствующим коагуляции одноименным зарядом коллоидных частиц. Энергия двойного слоя создает потенциальные барьеры между частицами, существенно превышающие среднюю энергию броуновского движения частиц.

§ 2. ТЕОРИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ГИДРОФОВНЫХ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

При сближении коллоидных частиц возникают силы отталкивания электростатической природы, обусловленные двойны-

ми электрическими слоями и силами притяжения (так называемые силы Лондона — Ван-дер-Ваальса).

Существует три типа сил Лондона — Ван-дер-Ваальса: 1) взаимодействие дипольных моментов; 2) поляризующее действие постоянного диполя одной молекулы на другую и 3) силы квантовомеханической природы. Эти силы связаны с тем, что в атомах вследствие движения электронов возникают дипольные моменты, совершающие в пространстве колебания; частота этих колебаний составляет $10^{15} - 10^{16}$ Гц. Колеблющийся диполь одного атома поляризует другой атом, в результате возникает взаимное притяжение.

Силы Лондона — Ван-дер-Ваальса, возникающие между отдельными атомами, проявляются на очень малых расстояниях порядка атомных размеров. При взаимодействии коллоидных частиц вследствие аддитивности дисперсионных сил взаимодействие между частицами проявляется на значительно больших расстояниях.

В 1937—1941 гг. независимо друг от друга Б. В. Дерягин и Л. Д. Ландау в СССР и Э. Фервей и Дж. Т. Овербек в Голландии развили количественную теорию устойчивости коллоидных систем. Эта теория, названная ДЛФО (первые буквы фамилий авторов теории), получила широкое признание. В ней рассматривается совместное действие сил притяжения Лондона — Ван-дер-Ваальса и электростатических сил отталкивания (взаимодействие двойных слоев).

По представлениям Б. В. Дерягина, при сближении частиц, разделенных жидкой прослойкой, возникает «расклинивающее давление» π , которое в зависимости от соотношения сил притяжения и отталкивания препятствует возникновению контакта между частицами (положительное давление) или, наоборот, способствует их контакту и коагуляции (отрицательное давление). Эксперимент подтвердил существование расклинивающего давления.

Электростатическая сила отталкивания между коллоидными частицами (электростатическая компонента расклинивающего давления), возникающая при перекрытии диффузных слоев, пропорциональна квадрату термодинамического потенциала ϵ_0 . Она быстро убывает с увеличением расстояния между частицами.

При отсутствии сильного взаимодействия между поверхностями коллоидных частиц и жидкостью общее расклинивающее давление π получают сложением расклинивающего давления π_n зависящего от сил притяжения, и расклинивающего давления π_s , определяемого перекрытием диффузных слоев. Величине π_n присваивают знак «минус», величине π_s — знак «плюс». Для разноименно заряженных поверхностей расклинивающее давление π_s будет иметь знак «минус». В этом случае общее расклинивающее давление π будет всегда иметь знак «минус», т. е. в этом случае существует только притяжение между

частицами. Расчеты энергии взаимодействия U между двумя заряженными пластинами, находящимися на малом расстоянии друг от друга, отнесенные к 1 см^2 поверхности, дают:

$$U = U_0 - U_{\Pi} = \frac{64cRT}{\kappa} \nu^2 e^{-4\kappa x_0} - \frac{A}{48\pi\kappa_0^2}, \quad (\text{XV.2.1})$$

где U_0 — энергия электростатического взаимодействия, U_{Π} — энергия притяжения, обусловленная силами Лондона, κ — величина, обратная эффективной толщине двойного слоя, x — координата, отсчитываемая от середины расстояния между пластинами, A — константа, ν имеет значение:

$$\nu = \frac{\exp(zF\varepsilon_0/2RT) - 1}{\exp(zF\varepsilon_0/2RT) + 1}, \quad (\text{XV.2.2})$$

где z — заряд ионов, ε_0 — величина термодинамического потенциала. На рисунке 104 дана графическая интерпретация уравнения (XV.2.1). Кривая 1 характеризует изменение энергии притяжения U_{Π} с увеличением расстояния между пластинами, кривая 2 — изменение энергии отталкивания U_0 , кривая 3 — суммарное изменение энергии. Как видно из этого рисунка, при малых расстояниях между коллоидными частицами преобладают силы притяжения (участок a кривой 3). На относительно больших расстояниях также преобладают силы притяжения (участок b кривой 3). На средних расстояниях $\sim 100 \text{ нм}$ (участок b кривой 3) могут преобладать силы отталкивания при относительно большой толщине диффузного слоя (в разбавленных растворах электролитов) и большой величине ε_0 — термодинамического потенциала.

Теоретический расчет показывает, что если величина потенциального барьера (участок b на кривой 3) мала и глубина дальнего минимума (участок b на кривой 3) невелика, то частицы под воздействием кинетической энергии и далее под влиянием сил притяжения (участок a) приближаются до наиболее близкого расстояния и происходит коагуляция под влиянием ближнего взаимодействия частиц. Такие системы неустойчивы, и коагуляция в таких случаях необратима. Если высота потенциального барьера велика, а глубина дальнего минимума мала, то частицы не могут преодолеть барьер; коагуляция не

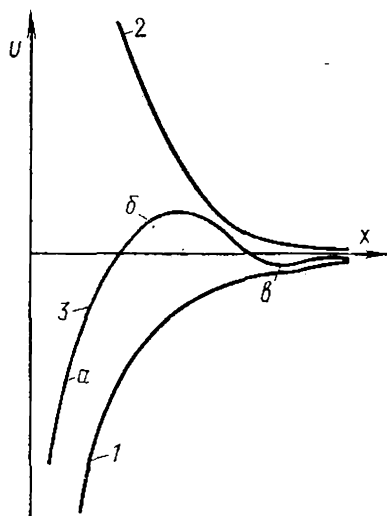


Рис. 104. Зависимость энергии притяжения и отталкивания от расстояния до твердой поверхности: 1 — энергия притяжения; 2 — энергия отталкивания; 3 — суммарная энергия.

происходит. Если глубина дальнего минимума велика, то частицы не могут покинуть потенциальной ямы и остаются фиксированными на расстоянии, которое отвечает этому минимуму ($\sim 10^3$ нм) независимо от высоты потенциального барьера. Такое положение частиц является равновесным. Поэтому они не расходятся и не сближаются, продолжая свое существование и перемещаясь в виде пары. К такой паре могут присоединяться другие частицы, образуя более сложные агрегаты на основе того же «дальнего» взаимодействия. При этом каждая частица сохраняет свою индивидуальность, а система в целом свою дисперсность в отличие от коагуляции, связанной с рассмотренным выше «ближним» взаимодействием, в результате которого происходит сращение частиц и уменьшение поверхности раздела твердое тело — дисперсионная среда.

Результаты анализа уравнения (XV.2.1), выведенного для двух пластин, в равной степени относятся к сферическим частицам коллоидной степени дисперсности. Результаты расчетов, и в частности существование дальнего минимума, предсказанное теорией ДЛФО, были подтверждены экспериментально. Результаты эксперимента подтвердили вывод о возможности образования агрегатов с относительно высокой стойкостью, которые могут распадаться на золи и вновь образовывать агрегаты. При достаточно большой концентрации дисперсной фазы в связи с фиксацией частиц на расстоянии, отвечающем дальнему минимуму энергии, может образоваться полностью структурированная система.

§ 3. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА КОАГУЛЯЦИЮ

Коагуляция коллоидов происходит под влиянием ряда факторов, которые уменьшают электрокинетический потенциал и тем самым способствуют слипанию частиц. К числу факторов, снижающих устойчивость коллоидов, относятся введение в раствор электролитов, повышение температуры, введение коллоидов, имеющих противоположный заряд, и глубокий диализ. Наиболее действенным и изученным фактором является введение электролитов. Многочисленные исследования показали, что практически все электролиты вызывают коагуляцию; это было отмечено еще в работах Т. Грэма, И. Г. Борщова — исследователей, способствовавших становлению коллоидной химии.

Позднее было установлено, что коагулирующее действие оказывают только ионы, несущие заряд, одноименный с зарядом противоионов. Для начала коагуляции необходимо, чтобы концентрация введенного в раствор электролита превышала некоторую критическую величину, которая получила название порога коагуляции. Эксперименты показали, что порог коагуляции для каждого коллоидного раствора может быть определен достаточно четко. Переход от устойчивого к неустойчивому состоянию при добавлении электролита происходит в узком диа-

пазоне концентраций. Экспериментально порог коагуляции определяется по помутнению раствора, в некоторых случаях по изменению окраски, существенно зависящей в ряде случаев от размера частиц.

Различают периоды скрытой коагуляции и коагуляции явной. Вначале происходит укрупнение частиц, невидимое невооруженным глазом (скрытая коагуляция), затем размер частиц достигает предела видимости, после чего скрытая коагуляция переходит в явную. Коагулирующая сила электролита существенно зависит от величины заряда ионов, несущих заряд одноименный с противоионами. Чем больше их заряд, тем при меньшей их концентрации начинается коагуляция. Различие их во влиянии на коагуляцию чрезвычайно велико. Для однозарядных ионов порог коагуляции в зависимости от природы золя, степени его дисперсности и концентрации составляет 25—100 ммоль/л, для двухзарядных ионов 0,5—2,0 ммоль/л и для трехзарядных 0,01—0,1 ммоль/л. Эта закономерность получила название правила Шульце—Гарди. Порог коагуляции не зависит от природы ионов, вызывающих коагуляцию, за исключением случаев, когда эти ионы специфически адсорбируются на поверхности коллоидной частицы. Величина заряда ионов, несущих заряд, одноименный с зарядом ядра, на пороге коагуляции практически не сказывается. Отметим также, что анионы оказывают большее коагулирующее действие, чем катионы.

Б. В. Дерягин и Л. Д. Ландау вывели уравнение, позволяющее рассчитывать величину порога коагуляции β :

$$\beta = C \frac{D^3(kT)^5}{A^2 e^6 z^6}, \quad (\text{XV.3.1})$$

где C и A — константы, e — заряд электрона, z — заряд ионов-коагуляторов (противоионов), D — диэлектрическая проницаемость, k — константа Больцмана. Расчет, выполненный по этой формуле, показал, что отношение порога коагуляции для двух- и трехзарядных ионов к однозарядному должно составить 0,016 и 0,0013 соответственно. Вычисленные величины согласуются с экспериментальными данными, хотя отмечаются в ряде случаев и значительные отклонения.

Определяющую роль в коагуляции электролитов играет уменьшение толщины диффузного слоя. Чем больше концентрация электролита в коллоидном растворе, тем больше противоионов накапливается в адсорбционном слое, тем тоньше становится диффузный слой и соответственно меньшим становится электрокинетический потенциал. Ионы, несущие больший заряд, притягиваются сильнее к ядру коллоидной частицы и поэтому вытесняют противоионы, несущие меньший заряд из адсорбционного слоя. Такая замена резко увеличивает падение потенциала в этом слое (слой Гельмгольца), что влечет за собой резкое уменьшение толщины диффузного слоя. Расчеты показы-

вают, что одновременно с уменьшением толщины диффузного слоя возрастает глубина дальнего минимума, что увеличивает вероятность дальней коагуляции. Коагуляция, характер которой описан выше, получила название концентрационной коагуляции.

Наряду с концентрационной коагуляцией различают также нейтрализационную коагуляцию электролитами. Сущность ее заключается в том, что прибавление электролита снижает величину электрического заряда частицы (ядро). Уменьшение заряда может быть связано с химическим взаимодействием противоионов с ионами, адсорбированными на поверхности ядра, в результате которого образуются малодиссоциированные соединения. В этом случае также должно проявляться различие во влиянии одно-, двух- и трехзарядных противоионов, так как, чем больший заряд несет противоион, тем в большей степени он будет снижать заряд ядра.

Существенную роль в нейтрализационной коагуляции играет специфическая адсорбция. Если противоионы адсорбируются на поверхности ядра, то это уменьшает его заряд и соответственно величину термодинамического потенциала ϵ_0 . В результате снижается защитная способность коллоидов, исчезает потенциальный барьер, препятствующий сближению коллоидных частиц. И в этом случае, как и при концентрационной коагуляции, влияние многозарядных ионов значительно больше, чем однозарядных. Так, если коллоидные частицы имеют отрицательный заряд и адсорбционная способность введенных в раствор катионов независимо от величины заряда одинакова, то для одинакового эффекта нейтрализации молярная поверхностная концентрация однозарядных катионов должна быть в два раза больше, чем двухзарядного, и в три раза больше, чем трехзарядного. Для того чтобы концентрация однозарядных

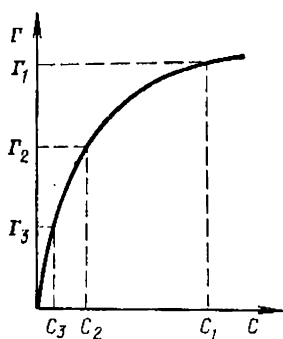


Рис. 105. Влияние одно-, двух- и трехзарядных противоионов на уменьшение заряда ядра при отрицательной адсорбции.

ионов на поверхности была в два и три раза больше, как видно из изотермы адсорбции (рис. 105), их концентрация в растворе должна быть значительно больше, чем концентрация двухзарядных и трехзарядных катионов. Если ионы, имеющие заряд, одноименный с зарядом ядра, адсорбируются поверхностью ядра, то заряд ядра увеличится, уменьшится коагулирующее действие противоположно заряженных ионов, возрастает порог коагуляции.

Коагулирующее действие смеси электролитов проявляется по-разному в зависимости от природы ионов-коагуляторов. Если электролиты близки по своим свойствам, то коагулирующее действие их суммируется, в этом слу-

чае говорят об аддитивности ионов. В некоторых случаях коагулирующее действие электролита с противоионами, несущими большой заряд, ослабляется при введении второго электролита с малым зарядом противоионов. Это явление, получившее название «антагонизм ионов», не всегда находит объяснение. В некоторых случаях уменьшение коагулирующего действия может быть вызвано химическим взаимодействием между ионами, в результате которого образуются комплексы, не обладающие коагулирующим действием. В некоторых случаях при смешении электролитов наблюдается заметное понижение их активности (коэффициент активности становится значительно меньше единицы), что сказывается на коагулирующем действии. При пересчете на активности (вместо концентраций) антагонизм не обнаруживается. Наконец, в некоторых случаях проявляется синергизм ионов при смешении электролитов, т. е. коагулирующая сила электролита возрастает в большей степени, чем по правилу аддитивности.

Следует заметить, что прямая связь между величиной дзета-потенциала и коагуляцией наблюдается во многих случаях. Так, существует симбатность в изменении дзета-потенциала и устойчивости коллоидов. Однако величина дзета-потенциала не всегда определяет устойчивость коллоидного раствора. Иногда коагуляция начинается при незначительном уменьшении дзета-потенциала и даже при некотором его увеличении. Известно много случаев, когда при значительном уменьшении дзета-потенциала (даже до $\zeta = 0$) коагуляция не происходит.

Ионы, адсорбированные на поверхности ядра коллоидной частицы, гидратируются; при этом молекулы воды ориентируются относительно заряженной поверхности. Но эта ориентация легко нарушается под действием противоионов электролита, которые вызывают коагуляцию.

Если поверхность коллоидных частиц гидрофильна, то даже при уменьшении дзета-потенциала ниже критического значения коагуляция не происходит. Так, например, золи $\text{Al}(\text{OH})_3$ или H_2SiO_3 благодаря значительной гидрофильности не коагулируют даже при уменьшении дзета-потенциала почти до нуля. Ориентированные сольватные (в частном случае гидратные) слои благодаря силам молекулярного сцепления с ядром препятствуют агрегации частиц. Для сближения частиц необходимо выполнить определенную работу, чтобы преодолеть сопротивление сольватного слоя. Это сопротивление сохраняется на расстояниях до 10^{-7} см, после чего силы притяжения, которые возрастают с уменьшением расстояния, уже преобладают над силами сцепления сольватного слоя.

Если на поверхности ядра коллоидной частицы адсорбированы соединения, имеющие полярную и аполярную группы, то гидрофильность будет существенно больше для случая, когда полярные группы адсорбированных молекул будут обращены

к раствору, что соответственно повышает устойчивость коллоидов.

§ 4. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ГЛУБОКОГО ДИАЛИЗА НА КОАГУЛЯЦИЮ. КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДОВ КОЛЛОИДАМИ

Повышение температуры оказывает влияние на устойчивость коллоидных растворов. Это влияние не однозначно. С одной стороны, повышение температуры приводит к частичной десорбции ионов с поверхности ядра, к уменьшению его заряда. Это приводит к уменьшению общего скачка потенциала и соответственно к уменьшению дзета-потенциала. С другой стороны, повышение температуры отвечает увеличению интенсивности хаотического движения ионов в растворе. Распределение ионов в слое жидкости, прилегающей к поверхности, становится более равномерным. В результате меньшее их количество остается в адсорбционном слое, толщина диффузного слоя становится больше, что приводит к увеличению дзета-потенциала. Отметим также, что повышение температуры увеличивает кинетическую энергию коллоидных частиц, что позволяет им преодолевать более высокий потенциальный барьер и входить в зону, где преобладающими становятся силы притяжения. Таким образом, повышение температуры, с одной стороны, способствует коагуляции, с другой стороны, препятствует ее протеканию. Поэтому заранее нельзя предсказать, как именно повлияет повышение температуры на устойчивость конкретного коллоидного раствора. Тем не менее опыт показывает, что в большинстве случаев повышение температуры вызывает коагуляцию.

Коагуляция может возникнуть при введении в раствор коллоидов, несущих противоположный заряд. Естественно, что противоположный заряд коллоидных частиц не только не будет препятствовать действию сил Лондона — Ван-дер-Ваальса, а, наоборот, будет действовать в одном с ними направлении, вызывая коагуляцию.

Смещение коллоидных частиц, несущих различные заряды, может привести к перезаряду частиц, в результате которого коллоидный раствор сохранит устойчивость. Поясним все изложенное на примере. Пусть к коллоидному раствору положительно заряженных частиц иодида серебра добавлен аналогичный раствор, но отрицательно заряженных частиц. Положительный заряд частиц $(AgI)_m$ связан с адсорбцией ионов Ag^+ из раствора, в котором находится некоторый избыток этих ионов. Отрицательный заряд таких же частиц $(AgI)_m$ связан с адсорбцией ионов I^- , которые в некотором избытке находятся в другом растворе. При смешении таких растворов в первую очередь произойдет наиболее быстрое взаимодействие между ионами Ag^+ и I^- . Если коллоидные растворы подобраны так, что количество ионов Ag^+ приблизительно равно количеству ионов I^- , то после смешения в растворе практически не останет-

ся ни ионов Ag^+ , ни ионов I^- . В результате произойдет десорбция этих ионов с поверхности ядер, резко уменьшится заряд частиц, что приведет к коагуляции. Естественно, что к коагуляции приведет и встреча частиц, несущих противоположные заряды, независимо от процесса десорбции.

Если взять два коллоидных раствора с таким расчетом, что после их смешения в растворе и взаимодействия ионов Ag^+ с ионами I^- останется заметный избыток одного из вида ионов, например ионов Ag^+ , то на поверхности положительно заряженных частиц сохранится почти неизменным положительный заряд. Заряд отрицательно заряженных частиц уменьшится по двум причинам — вследствие десорбции, вызванной нарушением адсорбционного равновесия, и вследствие взаимодействия ионов I^- на поверхности с ионами Ag^+ , оставшимися в избытке в растворе. В результате отрицательный заряд частиц уменьшится до нуля. Далее на незаряженной поверхности начнут адсорбироваться ионы Ag^+ , которые находятся в избытке в растворе. В результате частицы приобретут положительный заряд, произойдет перезаряд коллоидных частиц, система стабилизируется. Перезаряд коллоидных частиц потребует некоторого времени. Поэтому перезаряд может произойти только в том случае, если его скорость будет больше, чем скорость коагуляции, вызванной встречами частиц, несущих противоположный заряд, и частиц, потерявших свой заряд, не успевших перезарядиться.

Электролиты, находящиеся в коллоидном растворе, уменьшают дзета-потенциал и соответственно понижают устойчивость коллоидного раствора. Именно поэтому с целью повышения устойчивости применяют диализ для удаления электролитов из коллоидного раствора. Однако глубокий диализ приводит к противоположному результату, вызывая коагуляцию коллоидов. Рассмотрим коллоидный раствор положительно заряженных частиц $(\text{AgI})_m$, который содержит некоторое избыточное количество ионов Ag^+ и примеси нитрата натрия, от которой необходимо избавиться с помощью диализа. Во время диализа происходит одинаковое относительное уменьшение концентрации всех ионов, которые находятся в растворе, — примеси Na^+ , NO_3^- и ионов Ag^+ . Последние должны содержаться в растворе для сохранения адсорбционного равновесия, т. е. для сохранения стабильным зарядом коллоидных частиц $(\text{AgI})_m$. Как видно из рисунка 106, уменьшение концентрации ионов серебра в растворе, происходящее вместе с уменьшением концентрации примесей (Na^+ и NO_3^-), вначале мало влияет на величину адсорбции ионов Ag^+ . Заряд ядра и соответственно величина термодинамического потенциала почти не изменяются, а в связи со значительным уменьшением концентрации противоионов (ионов NO_3^-) в растворе возрастает дзета-потенциал; устойчивость коллоидного раствора увеличивается.

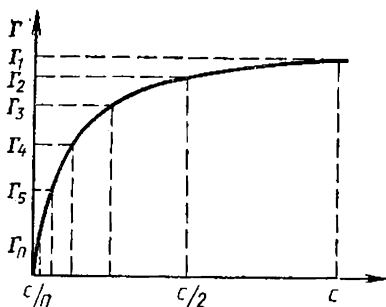


Рис. 106. Зависимость адсорбции ионов Ag^+ от концентрации их в электролите (Γ — адсорбция, C — концентрация).

Однако при глубоком диализе, когда концентрация всех ионов (в том числе и ионов Ag^+) в растворе значительно уменьшится, например до значения c/n (см. рисунок 106), также существенно уменьшится и адсорбция ионов Ag^+ (например, до значения Γ_n). Следовательно, существенно уменьшится заряд коллоидных частиц и соответственно общий скачок потенциала, что повлечет за собой коагуляцию.

§ 5. ЗАЩИТА КОЛЛОИДОВ РАСТВОРАМИ ВМС

Введение ВМС в раствор стабилизирует коллоиды, защищая их от коагуляции. В результате адсорбции ВМС поверхность лиофобной частицы становится лиофильной. Именно на этом основано защитное действие ВМС.

Количественная оценка защитного действия ВМС впервые была предложена Р. Зигмонди. Он предложил оценивать защитное действие по числу миллиграммов сухого вещества ВМС, которое необходимо для того, чтобы предотвратить коагуляцию 10 мл 0,006%-ного золь золота (изменение окраски от красной до синей) при добавлении 1 мл 10%-ного раствора NaCl . Это число получило название золотого числа. Оно представляет величину, обратную величине защитного действия. В зависимости от природы ВМС золотое число может изменяться в очень широких пределах от 0,005 до 25 и более. Так, для декстрина золотое число равно 20 мг, его защитное действие весьма незначительно. Для желатины и для казеината натрия золотое число равно 0,01 мг.

Адсорбируя ВМС, ядро лиофобного коллоида приобретает свойство обратимости. Это явление, в частности, используют в фармацевтической промышленности. Вводя желатину, образуют термодинамически устойчивые обратимые коллоидные растворы серебра, золота, ртути. Это позволяет после выпаривания воды получить сухой остаток, например, серебра, который затем после добавления воды самопроизвольно диспергируется, образуя коллоидный раствор. Частицы желатины, которые сохраняются на поверхности кристалликов серебра, придают свойства гидрофильности. Сухое «растворимое» серебро легко транспортируется, отпадает необходимость транспортировать коллоидный раствор, в котором вода составляет более 99%.

Стабилизация коллоидов растворами ВМС может быть свя-

зана и с взаимным отталкиванием гибких макромолекул, частично связанных с частицами золя.

§ 6. СКОРОСТЬ КОАГУЛЯЦИИ

Коагуляция коллоидов в большинстве случаев начинается тогда, когда электрокинетический потенциал снизится до некоторой критической величины. Однако измеренная величина электрокинетического потенциала является усредненной. Поэтому при некоторой средней величине дзета-потенциала, при которой начинается коагуляция, определенное количество частиц еще имеет достаточно высокое значение дзета-потенциала, препятствующее коагуляции. Чем меньше величина дзета-потенциала, тем меньшая доля частиц обладает дзета-потенциалом, препятствующим коагуляции, тем больше количество столкновений частиц, завершающееся агрегацией.

Если к коллоидному раствору добавлять электролит, то при его определенной концентрации (порог коагуляции) начнется коагуляция коллоидных частиц. Чем больше к данному коллоидному раствору прибавлено электролита, тем больше скорость коагуляции. При некоторой концентрации электролита величина дзета-потенциала падает до нуля. При этом все столкновения частиц приводят к коагуляции, скорость коагуляции достигает максимума. Дальнейшее увеличение концентрации электролита уже не будет влиять на скорость коагуляции.

Условно коагуляцию в коллоидных растворах, в которых дзета-потенциал больше нуля, называют медленной коагуляцией. Коагуляцию называют быстрой при $\zeta = 0$. Смолуховский развил теорию быстрой коагуляции ($\zeta = 0$). При столкновении первичные частицы укрупняются, образуются частицы больших размеров — вторичные, далее образуются третичные частицы и т. д. Общее количество частиц уменьшается. Согласно М. Смолуховскому, общее количество частиц n через определенное время t равно:

$$n = \frac{n_0}{1 + 4\pi r D n_0 t}, \quad (\text{XV.6.1})$$

где n_0 — начальное количество частиц (первичных), D — коэффициент диффузии, r — расстояние (радиус сферы), на которое должны подойти частицы одна к другой, чтобы началась их агрегация. Формула (XV.6.1) справедлива для монодисперсной системы для сферических частиц.

Допуская, что произведение коэффициента диффузии на радиус сферы притяжения — постоянная величина ($Dr = \text{const}$), можно записать: $\alpha = 4\pi Dr$, где α — константа. Отсюда следует:

$$n = \frac{n_0}{1 + \alpha n_0 \tau} \quad (\text{XV.6.2})$$

В связи с тем что величину D трудно, а величину r невозможно непосредственно определить экспериментально, М. Смолуховский ввел величину $\tau_{1/2}$ — время, в течение которого количество частиц n_0 уменьшится в 2 раза, т. е. станет равным $n_0/2$. Соответственно (XV.6.2) примет вид:

$$\frac{n_0}{2} = \frac{n_0}{1 + \alpha n_0 \tau_{1/2}}, \quad (\text{XV.6.3})$$

или

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{\alpha n_0} \quad (\text{XV.6.4})$$

Формула (XV.6.4) позволяет легко найти величину α экспериментально (определяя изменения числа частиц). Величина α определяет скорость коагуляции; а зная коэффициент диффузии D , можно вычислить и величину r .

Для расчета медленной коагуляции М. Смолуховский допустил, что различие между быстрой и медленной коагуляцией состоит лишь в том, что в первом случае все столкновения приводят к агрегации, а во втором — только часть столкновений β . При этом уравнение (XV.6.1) принимает вид:

$$n = \frac{n_0}{1 + 4\beta r D n_0 \tau} \quad (\text{XV.6.5})$$

Теория медленной коагуляции лиофобных коллоидов получила развитие благодаря работам советского исследователя Н. А. Фукса, который рассчитал величину β , коэффициента, показывающего, во сколько раз уменьшится скорость медленной коагуляции по сравнению с быстрой. Наличие остаточного заряда создает энергетический барьер тем больший, чем больше величина дзета-потенциала.

Глава XVI. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

§ 1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О РЕОЛОГИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Любая конденсированная система (система с твердой или жидкой дисперсионной средой) определенным образом отзывается на приложенную извне нагрузку — обладает механическими свойствами: упругостью, пластичностью, способностью к течению. Механические свойства системы зависят от ее внутренней структуры и поэтому называются структурно-

механическими или реологическими. Реология — раздел механики, изучающий деформации и течение любой материальной системы.

Внутренняя структура, а следовательно, и механические свойства коллоидных и дисперсных систем определяются взаимодействием частиц дисперсной фазы с молекулами дисперсионной среды и между собой. Изучению внутренней структуры и строения материалов посвящен раздел коллоидной химии, названный физико-химической механикой. Физико-химическая механика дисперсных систем изучает их реологические свойства в связи с внутренним строением и решает вопросы управления ими с целью получения новых материалов. Значение этого раздела коллоидной химии очень велико и с практической, и с теоретической точки зрения. Такие системы, как цементные растворы, растворы полимеров, глинистые суспензии, лаки, краски, пасты, бумажная масса, почвы, биологические системы, обладают определенной структурой и потому характеризуются особыми структурно-механическими свойствами.

Деление веществ по агрегатному состоянию на жидкие и твердые в реологии связано с их реакцией на внешнюю силу, т. е. способностью деформироваться под действием внешних сил. Для жидкостей свойственна текучесть или способность к вязкому течению. При вязком течении деформация наступает при ничтожном усилии; она необратима (не исчезает при снятии нагрузки) и зависит от длительности воздействия. Тела, способные к деформации при ничтожно малой нагрузке, называются вязкими.

Твердому телу свойственны обратимые деформации, полностью исчезающие при снятии внешнего напряжения (напряжение P — это отношение силы к площади, к которой она приложена). Различают два основных вида деформации: растяжение (сжатие) — результат напряжения, направленного нормально к поверхности, и сдвиг — угловая деформация без изменения размеров и объема тела — результат тангенциального напряжения.

Согласно закону Гука относительная деформация (деформация на единицу первоначальной длины или единицу площади сечения) пропорциональна напряжению: $\epsilon = P/E$ и $\Theta = P/G$. Коэффициенты пропорциональности относительной деформации растяжения ϵ и сдвига Θ приложенному напряжению P называют соответственно модулем упругости E и модулем сдвига G .

В природе нет идеально упругих тел. Для каждого тела существует предельное напряжение $P_{кр}$, превышение которого приводит к нарушению пропорциональности. Если тело хрупкое, происходит внутреннее разрушение структуры (разрыв внутренних связей). В других случаях внутренние силы сцепления под влиянием внешнего напряжения ослабевают, происходит перераспределение связей, и деформация становится

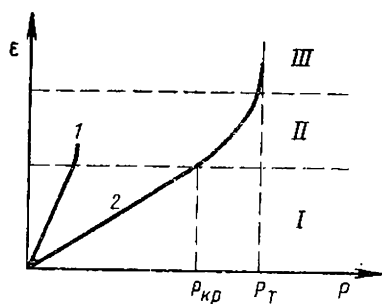


Рис. 107. Связь между приложенным напряжением и деформацией для хрупкого (1) и пластичного (2). Области деформаций: I — упругие обратимые; II — остаточные; III — течение.

Деформаций приближает свойства системы к твердому телу, преобладание остаточных деформаций — к жидкости.

Молекулы или структурные элементы любой материальной системы способны к перемещению друг относительно друга в результате теплового движения. Поэтому напряжение, которое создается в теле благодаря его деформации, может уменьшаться, «рассасываться» в результате ослабления внутренних сил. Такой процесс называется релаксацией, и способность тела к релаксации является важной структурно-механической характеристикой. Мерой ее является период релаксации τ — время, в течение которого начальное напряжение уменьшается в e раз. Период релаксации жидкостей очень мал (для воды, например, $3 \cdot 10^{-8}$ с) и возрастает с увеличением вязкости. Для твердых тел период релаксации велик. Для идеальных кристаллов процесс релаксации протекает бесконечно медленно. Одна и та же система может вести себя как жидкость (если длительность воздействия нагрузки $t \ll \tau$) и как твердое тело (если $t \gg \tau$). Например, лед при быстрых воздействиях ведет себя как хрупкое тело (τ для кристаллов льда 13 000 с), а при длительных — способен течь; движение ледников подчиняется закономерностям, характерным для вязких жидкостей. Таким образом, между истинным твердым телом и жидкостью существует непрерывный ряд переходов, обусловленный различными внешними условиями.

Реологические свойства дисперсных систем в значительной степени зависят от агрегатного состояния и свойств дисперсионной среды. Однако наличие дисперсной фазы может существенно изменять эти свойства под влиянием сил сцепления между частицами дисперсной фазы и их взаимодействия с дисперсионной средой. По интенсивности указанных взаимодействий среди

необратимой, т. е. после снятия внешнего напряжения в теле сохраняется постоянная остаточная деформация. Тела, обнаруживающие остаточную деформацию после снятия нагрузки, называются пластичными. Для пластичных тел характерна способность к течению при напряжениях, превышающих предел прочности (предел текучести) P_T (рис. 107).

Одно и то же тело может быть упругим (эластичным) и пластичным в зависимости от температуры, давления, величины приложенного напряжения. Преобладание обратимых деформаций

дисперсных систем могут быть выделены две основные группы: свободнодисперсные и связнодисперсные системы.

В свободнодисперсных системах частицы дисперсной фазы не связаны между собой и способны независимо перемещаться в дисперсионной среде. Такие бесструктурные системы проявляют способность к вязкому течению и качественно ведут себя как чистая дисперсионная среда (жидкость или газ). Сюда относятся разбавленные эмульсии и суспензии, коллоидные растворы (золи). В связнодисперсных системах частицы дисперсной фазы образуют непрерывные пространственные сетки (структуры); они теряют способность к поступательному движению, сохраняя лишь способность к колебательному движению. К ним относятся гели, студни, концентрированные суспензии (пасты) и эмульсии, а также пены и порошки. Такие системы проявляют некоторые свойства твердых тел — способны сохранять форму при небольших нагрузках, обладают прочностью, часто упруги. Однако вследствие малой прочности связей между отдельными элементами сетки такие системы легко разрушаются — обратимо (приобретая способность течь) и необратимо (проявляя хрупкость). Существует также ряд переходных систем, получивших название «структурированные жидкости». В структурированных жидкостях частицы дисперсной фазы склонны к сильному взаимодействию, но концентрация их недостаточна для создания единой пространственной сетки. Эти системы способны течь, имеют малый модуль упругости, но течение их не подчиняется законам течения идеальных жидкостей, а период релаксации велик и приближается к значениям, характерным для твердых тел.

§ 2. ВЯЗКОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ И КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Основным видом деформации, характеризующим жидкое состояние, является течение. При малых напряжениях и малых скоростях потока жидкость движется параллельными несмещающимися слоями. Такое движение называется ламинарным. Между слоями возникает сила трения, направленная противоположно движению и зависящая от сил сцепления (межмолекулярного взаимодействия) молекул жидкости.

Течение идеально вязких тел (жидкостей) описывается законом Ньютона (1729 г.), согласно которому сила внутреннего трения F прямо пропорциональна градиенту относительной скорости v этого перемещения $\left(\frac{dv}{dx}\right)$ и поверхности слоев s :

$$F = \eta \frac{dv}{dx} s \quad (\text{XVI.2.1})$$

Здесь η — коэффициент пропорциональности, являющийся характеристической величиной для жидкости при данной температуре. Он называется коэффициентом внутреннего трения

или коэффициентом вязкости. Размерность коэффициента вязкости в СИ $\text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ или, иначе, $\text{Па} \cdot \text{с}$. В честь Ж. Пуазейля $0,1 \text{ Па} \cdot \text{с}$ называется 1 пуаз. Вязкость воды при 20°C составляет приблизительно $0,01$ пуаз; 1 сантипуаз $= 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$.

Ламинарное течение жидкости описывается законом Пуазейля: скорость истечения жидкости через капилляр пропорциональна приложенному давлению и обратно пропорциональна вязкости:

$$\frac{V}{\tau} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \cdot \frac{\Delta P}{l}, \quad (\text{XVI.2.2})$$

где ΔP — перепад давления, V — объем вытекающей жидкости, τ — время течения, r и l — радиус и длина капилляра.

Вязкость большинства низкомолекулярных жидкостей и их смесей, а также вязкость весьма разбавленных дисперсных систем — истинных растворов, зелей и суспензий — подчиняется законам Ньютона и Пуазейля. Это значит, что коэффициент вязкости η не зависит от скорости течения. Такие жидкости принято называть ньютоновскими. Вязкость дисперсных систем η выше вязкости растворителя η_0 и зависит от концентрации дисперсной фазы. Для бесструктурных систем, подчиняющихся законам Ньютона и Пуазейля, η зависит от вязкости растворителя η_0 и концентрации; величина η выражается уравнением Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0 (1 + k\varphi), \quad (\text{XVI.2.3})$$

где φ — объемная доля дисперсной фазы и k — константа, равная $2,5$ для сферических частиц. Таким образом, вязкость такой системы пропорциональна концентрации дисперсной фазы. Для примера укажем, что вязкость крови человека при 37° выше вязкости воды в 3 — 4 раза, что связано с наличием в ней кровяных телец.

Вязкость структурированных жидкостей обычно высока и быстро возрастает даже при небольших увеличениях концентрации. Уравнение Эйнштейна неприменимо к таким системам; зависимость η от φ перестает быть линейной. Аналогично ведут себя и системы с анизодиаметрическими частицами, т. е. частицами, имеющими форму, очень резко отличающуюся от сферической. Такие частицы при броуновском движении и вращении оказывают большее сопротивление потоку и сильнее нарушают нормальное течение жидкости. Эти системы не подчиняются также законам Ньютона и Пуазейля. Коэффициент вязкости η структурированных свободнодисперсных систем не является постоянной величиной и зависит от приложенного напряжения. Зависимость η от P приобретает характерный вид, показанный на рисунке 108, а. Такая аномалия вязкости структурированных дисперсных систем и систем с анизодиаметрическими (асимметричными) частицами связана либо с нару-

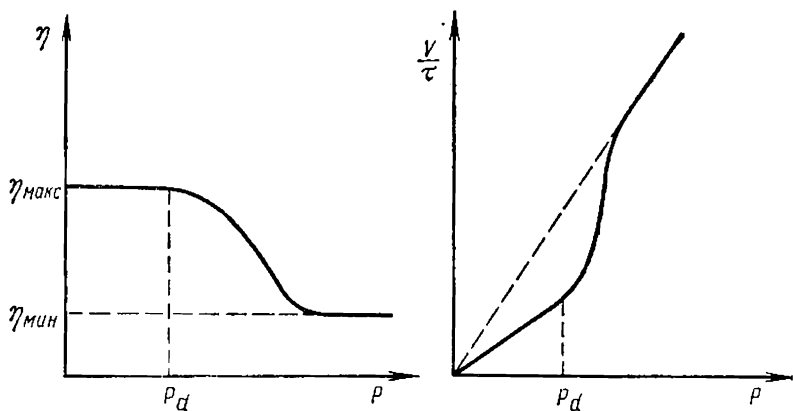


Рис. 108. Аномалия вязкости структурированных дисперсных систем. Зависимость вязкости от приложенного напряжения (а); зависимость скорости истечения от приложенного напряжения (б).

шением малопрочной структуры в системе, либо с изменением ориентации частиц в потоке. В работах П. А. Ребиндера и его школы было показано, что при малых напряжениях эффективная вязкость раствора имеет наибольшее значение η_{\max} , соответствующее полностью неразрушенной структуре. При течении она может изменяться до величины η_{\min} , характерной для полностью разрушенной структуры или полностью ориентированных в направлении потока анзодиаметрических частиц.

Количественной характеристикой структуры является величина P_d , называемая предельным напряжением сдвига. Неподчинение закону Пуазейля проявляется в нарушении пропорциональности между скоростью течения (т. е. величиной $\frac{v}{\tau}$) и приложенной разностью давления P (рис. 108, б).

Перечисленными аномалиями вязкости не исчерпываются особенности реологических свойств структурированных дисперсных систем. Дисперсные системы, сохраняющие по виду свойства обычных жидкостей, по модулю сдвига и времени релаксации часто приближаются к твердым телам. Например, 0,5%-ный раствор желатины имеет период релаксации $8 \cdot 10^2$ с, тогда как для канифоли при 55°C , внешне еще сохраняющей признаки твердого тела, он гораздо меньше: $\tau = 5 \cdot 10^{-1}$ с. Таким образом, даже при небольших концентрациях дисперсной фазы дисперсные системы могут рассматриваться как переходные от жидкостей к твердым телам.

§ 3. СВЯЗНОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Коллоидные системы, утратившие текучесть в результате возникновения в них внутренних структур, называются гелями (от латинского *gelare* — замерзать) или студнями, а

процесс структурообразования — гелеобразованием (желатинированием) или студнеобразованием. Гели представляют собой гетерогенные системы, состоящие из двух непрерывных фаз. Первая — пространственная сетка, образованная частицами дисперсной фазы, обладает механической прочностью и придает системе свойства твердого тела. Вторая фаза — заполняющая эту сетку жидкость (дисперсионная среда). Термин «студень» чаще всего используют применительно к структурам в растворах высокомолекулярных соединений (ВМС), для которых структурообразование весьма характерно. Студни, получающиеся из истинных растворов ВМС, являющихся гомогенными системами, также гомогенны. Если удалить дисперсионную среду (жидкость) — высушить систему, то при этом сохранится пространственная сетка, образуется ксерогель (от греч. «ксерос» — сухой). К гелям, в частности, относятся желатина, клей, ткани растительного и животного происхождения. Многие пористые и ионообменные адсорбенты (силикагель, активная окись алюминия) представляют собой типичные ксерогели. Свойства гелей и студней сильно зависят от количества дисперсионной среды, захватываемого образующейся при желатинировании пространственной сеткой (структурой), а оно в свою очередь определяется характером связи между частицами золя или макромолекулами полимера. На расстоянии в несколько толщин двойного электрического слоя (около 100 нм) преобладают силы притяжения между частицами. Этот потенциальный минимум незначителен для обычных зольей и более глубок для зольей, имеющих асимметричные частицы, и для растворов ВМС. Если энергия взаимного притяжения в этом минимуме больше энергии их теплового движения, для системы оказывается более термодинамически выгодным удержание частиц на больших расстояниях друг от друга. В этих случаях образуются так называемые рыхлые гели, которые могут содержать менее 1—2% дисперсной фазы (простокваша, кисели, гели V_2O_5). Если потенциальный минимум неглубок и невелик барьер взаимного электростатического отталкивания, частицы могут сблизиться и вступить в коагуляционное взаимодействие. Такие системы, получаемые при коагуляции некоторых зольей ($Fe(OH)_3$, кремнекислота), содержат обычно малое количество дисперсионной среды, их называют коагелями. Более плотный коагулят получается, если частицы симметричны. У резко асимметричных частиц на отдельных участках поверхности (чаще всего на концах) факторы устойчивости могут оказаться более слабыми (сольватная оболочка тоньше, а дзета-потенциал меньше). Поэтому при коагуляции такие частицы могут взаимодействовать (объединяться) концами, образуя прочный каркас, имеющий значительный объем и удерживающий большое количество дисперсионной среды. Такие гели гораздо более плотны, и концентрация дисперсной фазы в них выше, чем в рыхлых гелях. Подобная си-

стема показана на рисунке 109. Коллоидные частицы на этом рисунке изображены в виде палочек, на концах которых имеются участки с пониженным фактором устойчивости. Остальная часть их защищена дзета-потенциалом или сольватной оболочкой. Асимметричная форма частиц способствует гелеобразованию. При гелеобразовании возможно также возникновение химических связей между частицами в местах контакта, что существенно меняет свойства гелей.

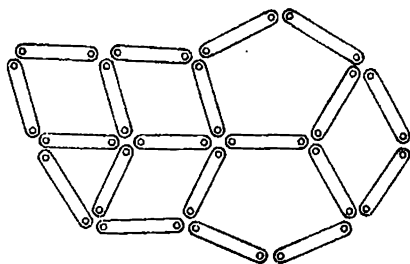


Рис. 109. Образование геля в дисперсных системах с асимметричными частицами.

Согласно классификации, предложенной П. А. Ребиндером, структуры в коллоидных и микрогетерогенных системах могут быть разделены на коагуляционные (эластичные, тиксотропно-обратимые) и конденсационно-кристаллизационные (хрупкие, необратимые). Конденсационные структуры возникают вследствие сцепления при действии ван-дер-ваальсовых сил. Их возникновение характерно для зольей с сильно сольватированными асимметричными частицами (золи V_2O_5 , $Fe(OH)_3$ и др.); растворы ВМС также склонны к застудневанию. Взаимодействие между частицами осуществляется через тонкие жидкие прослойки. Наличие таких прослоек ослабляет связь между частицами, обуславливает небольшую прочность системы, но придает ей пластичность, а иногда эластичность.

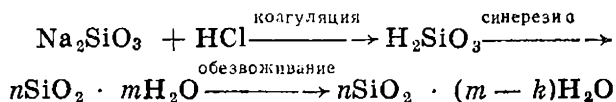
С повышением концентрации скорость застудневания существенно повышается, изменяются и механические свойства гелей (например, модуль упругости геля желатины при увеличении концентрации от 0,5 до 2% увеличивается в 400 раз). Для каждой системы при данной температуре существует концентрация, ниже которой система не застудневает (для растворов желатины такой концентрацией является 0,7—0,9%, для зольей V_2O_5 — 0,005%). Повышение температуры понижает способность к гелеобразованию и может привести к разжижению существующих гелей. На процесс застудневания влияет концентрация примесных электролитов, рН растворов. Например, время застудневания золья $Fe(OH)_3$ увеличивается в 100 раз при увеличении рН раствора на единицу.

Механическое воздействие, например перемешивание, обычно препятствует образованию геля. Образованный гель может быть разрушен при перемешивании и вновь превращен в золь. Однако, если на какое-то время золь оставить в покое, он вновь застудневает и превращается в гель. Такое явление изотермического обратимого перехода золь — гель получило название тиксотропии (от греч. «тиксос» — трогать и «тропос» — меняться). Явление тиксотропии часто встречается в природе

и используется в промышленности. Свойство некоторых грунтов размягчаться при механическом воздействии («плывуны») объясняется их тиксотропностью. При производстве буровых работ в буровые скважины закачивают глинистые суспензии в расчете на то, что образующийся в период перерыва в работе гель не даст осыпаться стенкам скважины, предупредит заклинивание бурового механизма. Качество масляных красок также определяется их тиксотропными свойствами: краска должна разжижаться после перемешивания, но не должна стекать с вертикальных стен вследствие быстрого структурообразования.

Для систем с коагуляционными структурами характерен синерезис — самопроизвольное уменьшение размеров геля с выделением из него дисперсионной среды. Причиной синерезиса является постепенное увеличение числа контактов между частицами, образующими гель. Этот процесс термодинамически выгоден и возможен вследствие теплового движения. Ему способствуют все факторы, способствующие коагуляции. Созревание сыра (сыр «со слезой»), черствение хлеба, отмокание — вот примеры процесса синерезиса в студнях. Синерезис происходит и в живых клетках — мясо старых животных твердо и жилисто вследствие синерезиса белковых гелей. Продукт синерезиса — «синергетический сгусток» обычно сохраняет форму исходного геля, изменяются только его размеры. Эластичные гели (студни) способны набухать, поглощая растворитель; таким образом, в этих системах процесс синерезиса обратим.

К конденсационно-кристаллизационным относятся такие структуры, в которых связи между частицами образуются за счет химических сил. Типичным примером таких систем является гель кремниевой кислоты, в котором химические связи образуются при полимеризации коагулированной кремнекислоты и ее последующего разложения с выделением воды:



Скорость процесса структурообразования и плотность образующейся структуры зависят от внешних факторов: температуры, pH раствора, концентрации. Образующиеся структуры необратимы, не обладают пластичностью, эластичностью, быстро становятся хрупкими, не обладают тиксотропными свойствами. Синерезис в таких системах необратим.

Глава XVII. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 1. СТРОЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Изучение свойств растворов высокомолекулярных соединений сыграло огромную роль в развитии коллоидной химии. Первые исследования диффузии, осмоса, оптических свойств коллоидов были проведены с растворами желатины, агара, целлюлозы, т. е. с растворами ВМС. При этом выяснилось, что растворы ВМС более устойчивы по сравнению с золями. В течение длительного времени это объяснялось высоким сродством растворенных веществ к растворителю (дисперсионной среде) и связанной с этим высокой сольватацией. Это нашло отражение в исторически сложившемся названии таких растворов — лиофильные золи или обратимые коллоиды в отличие от лиофобных зелей — обычных (необратимых) коллоидных систем. Позднее была найдена истинная причина термодинамической устойчивости «лиофильных зелей» — отсутствие поверхности раздела фаз и поверхностной энергии — их гомогенность. Было показано также, что, хотя свойства растворов высокомолекулярных соединений в значительной степени определяются их сродством к растворителю, доля растворителя, вошедшего в сольватные оболочки, не очень велика. Поэтому правильным следует считать термин «растворы ВМС» или «молекулярные коллоиды», а не «лиофильные золи».

К высокомолекулярным соединениям (ВМС) относят природные и синтетические вещества с относительной молярной массой не менее 10—15 тысяч. Молярная масса природных ВМС может достигать 500—700 тысяч, а в отдельных случаях нескольких миллионов. Подавляющее большинство высокомолекулярных органических соединений имеют линейное или цепочное строение. Их макромолекулы представляют собой длинные цепи, в которых атомы связаны в форме нитей (или цепей). Длина таких макромолекул превышает их поперечный размер на несколько порядков. Если цепи имеют боковые ответвления, говорят о разветвленных или двумерных цепях. Цепи макромолекул в полимерах могут быть соединены химическими связями (например, «мостики» серы в вулканизованном каучуке) в пространственные «шитые» структуры.

Так как молярная масса ВМС велика, они могут находиться только в конденсированном состоянии. В зависимости от гибкости макромолекул различаются три аморфных состояния: вязкотекучее, эластичное и стеклообразное (хрупкое). Атомы и группы атомов в макромолекулах находятся в состоянии вращательно-колебательного движения относительно каждой связи С—С. В зависимости от интенсивности этого движения макромолекула может вести себя либо как жесткая нить, либо как идеально гибкая. Одно и то же вещество может быть пластич-

ным и хрупким в зависимости от температуры. Большую роль играет и химический состав. Самые гибкие макромолекулы неполярные, состоящие из углеводородных цепочек. Появление полярных групп ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{NH}_2$) делает макромолекулы более жесткими, а полимеры более хрупкими. Вещества, имеющие пространственную структуру, неэластичны, хрупки и обычно нерастворимы.

§ 2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Физико-химические свойства растворов высокомолекулярных соединений определяются размерами и формой макромолекул в растворе, интенсивностью взаимодействия макромолекул между собой и средством данного соединения к растворителю. По этому признаку растворители могут быть разделены на так называемые «хорошие» (высокое средство) и «плохие» (низкое средство). В хороших растворителях полимеры способны образовывать истинные растворы. В таких растворителях высокомолекулярные соединения находятся не в виде мицелл или пачек, а в виде отдельных макромолекул. Истинные растворы ВМС подчиняются правилу фаз Гиббса. В частности, это означает, что при ограниченной растворимости концентрация насыщенного раствора зависит только от температуры и не зависит от пути образования раствора (при нагревании или при охлаждении).

Сходство растворов ВМС с коллоидными растворами обусловлено гигантскими размерами макромолекул, масса которых соизмерима с массой мицелл коллоидов. Те свойства растворов, которые определяются размерами частиц, близки у этих систем. Как и коллоидные растворы, растворы ВМС отличаются медленной диффузией, низким осмотическим давлением π , соизмеримой с коллоидными растворами интенсивностью броуновского движения. Макромолекулы в растворе не способны проходить через полупроницаемые мембраны, задерживаются ультрафильтрами. По оптическим свойствам растворы высокомолекулярных соединений также близки к коллоидным. Они обладают повышенной мутностью, в них наблюдается, хотя и менее четко, эффект Тиндаля. Меньшая интенсивность дифракционного рассеивания света в растворах ВМС обусловлена близостью показателей преломления дисперсионной среды (растворителя) и дисперсной фазы (растворенного полимера).

Однако растворы ВМС имеют ряд специфических особенностей. В отличие от коллоидных систем растворы высокомолекулярных веществ образуются самопроизвольно при контакте полимера с растворителем путем набухания, переходящего в растворение. Самопроизвольный процесс растворения сопровождается уменьшением энергии Гельмгольца в системе ($\Delta A < 0$), тогда как диспергирование вещества до коллоидного состояния

требует значительных затрат энергии ($\Delta A > 0$). Коллоидные растворы, обладающие избыточной поверхностной энергией, термически неустойчивы, не могут быть получены и не могут существовать без присутствия стабилизатора и даже при его наличии способны стареть. Растворы же высокомолекулярных соединений при неизменности внешних условий могут существовать неограниченно долго без стабилизирующих добавок и являются термодинамически устойчивыми. Вследствие этого процессы, происходящие в них с изменением температуры, давления и концентрации, обратимы. Обратимость свойств и подчинение растворов ВМС правилу фаз также подтверждают их термодинамическую устойчивость. Однако следует отметить, что равновесие в растворах ВМС устанавливается чрезвычайно медленно (иногда через недели и месяцы и более).

Высокомолекулярные соединения, как и низкомолекулярные вещества в зависимости от условий могут образовывать не только истинные, но и коллоидные растворы (например, латексы — это коллоидные растворы каучуков в водной среде). Нередко растворы ВМС проявляют свойства коллоидов лишь частично. Гибкие макромолекулы способны при тепловом движении изменять форму в растворе. Такие различные формы макромолекул, переходящие друг в друга, называют конформациями. В хороших растворителях макромолекулы обычно вытянуты и гибки, в плохих — более жестки, проявляют тенденцию к свертыванию. Растворы, в которых макромолекулы свернуты в клубок, в большей степени проявляют свойства коллоидных растворов, так как макромолекулы, свернутые в клубок, можно рассматривать как зародыши новой фазы, поскольку наружные и внутренние части клубка находятся в разных условиях. Как зародыши новой фазы можно рассматривать ассоциаты молекул, тенденция к образованию которых наблюдается в растворах средних концентраций. Такие растворы высокомолекулярных соединений сближаются по свойствам с коллоидными, и рассмотрение их в курсе коллоидной химии становится еще более уместным.

§ 3. НАБУХАНИЕ И РАСТВОРЕНИЕ ВМС

Растворение высокомолекулярных соединений представляет собой весьма своеобразный процесс, отличающийся от растворения низкомолекулярных веществ. При растворении низкомолекулярных веществ происходит взаимное смещение растворителя и растворенного вещества, близких по размерам молекул и по скорости диффузии. При растворении высокомолекулярных соединений обычно вначале происходит набухание, т. е. проникновение небольших и подвижных молекул растворителя в полимер. Молекулы растворителя раздвигают макромолекулы, ослабляя связи между ними и облегчая им тем самым переход в раствор. При растворении полимера можно

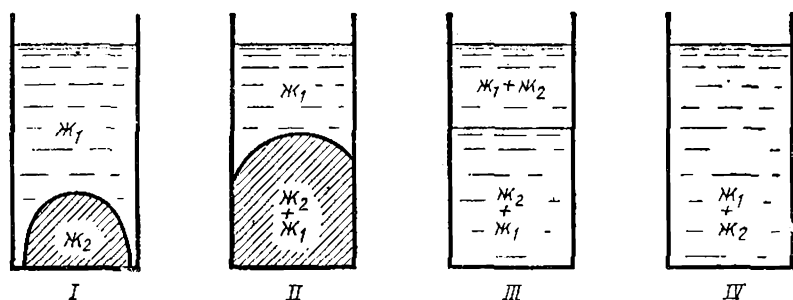


Рис. 110. Схема последовательных стадий растворения ВМС.

выделить четыре стадии существования системы (рис. 110). В исходном состоянии система состоит из двух индивидуальных веществ: растворителя и полимера (I). Далее происходит набухание полимера и образование студнеобразного раствора низкомолекулярного растворителя в полимере $Ж_1/Ж_2$, погруженного в чистый растворитель $Ж_1$ (II). Таким образом, на начальном этапе происходит набухание, т. е. одностороннее растворение. В дальнейшем вследствие увеличения расстояния между макромолекулами и ослабления связей между ними происходит отрыв макромолекул от полимера и переход их в растворитель. Образуется два раствора: жидкий — полимера в растворителе — $Ж_1/Ж_2$ и студнеобразный — растворителя в полимере — $Ж_2/Ж_1$ (III). Процесс набухания может прекратиться на стадиях II и III. В этом случае говорят об ограниченном набухании. В пределе наблюдается равномерное распределение молекул высокомолекулярного вещества по всему объему низкомолекулярного растворителя с образованием истинного раствора (IV). В этом случае говорят о неограниченном набухании.

Способность полимеров к набуханию в различных растворителях измеряется степенью набухания α . Величина α — это отношение массы поглощенной низкомолекулярной жидкости к массе исходного полимера: $\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$, где m_0 и m — масса полимера до и после набухания. Часто о набухании судят не по привесу, а по увеличению объема образца. На рисунке 111 изображены типичные кинетические кривые для процессов ограниченного (1 и 2) и неограниченного (3) набухания. Кривая 2 соответствует случаю частичного растворения полимера. Нередко такое ограниченное набухание при нагревании переходит в неограниченное (например, желатина в воде набухает ограниченно до 30°C и неограниченно при более высоких температурах). Степень и скорость набухания зависят от сродства полимера к данному растворителю и от формы и строения его макромолекул. Неполарные полимеры, имеющие гибкие макромоле-

кулы, неограниченно растворяются в неполярных жидкостях (например, каучук в углеводородах). При наличии поперечных связей полимеры набухают ограниченно (резина — вулканизированный каучук — в тех же углеводородах). Если поперечных связей много (эбонит, каучук с очень разветвленной пространственной сеткой), набухание вообще не происходит. Сильно полярные полимеры с жесткими цепями (целлюлоза) с неполярными жидкостями вообще не взаимодействуют, а в полярных только ограниченно набухают. Соединения, макромолекулы которых имеют глобулярное строение, растворяются без набухания. Если набувший полимер поместить в объем, ограниченный жесткими стенками, то этот полимер оказывает на стенки значительное давление, называемое давлением набухания. Величина давления набухания оказывается максимальной на начальных стадиях процесса и может достигать десятков мегапаскалей.

Термодинамически самопроизвольное растворение высокомолекулярных соединений сопровождается уменьшением энергии Гиббса ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$). Энтальпия смешения ΔH отражает энергетические изменения при взаимодействии молекул полимера и растворителя, энтропия смешения ΔS — изменения во взаимном расположении макромолекул и их конформациях. При растворении полимеров с гибкими цепями выделение теплоты обычно невелико ($\Delta H \lesssim 0$), но при растворении существенно возрастает энтропия системы ($\Delta S > 0$). При растворении полимеров с жесткими, обычно полярными, цепями число возможных конформаций в растворе резко уменьшается и величины энтропии смешения очень невелики. Одновременно для этих полимеров возрастает выделение теплоты.

§ 4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Свойства растворов высокомолекулярных соединений тесно связаны со строением, размерами и гибкостью макромолекул в растворе, а также с энергией их взаимодействия с растворителем. Последний фактор особенно важен, поскольку сродство полимера к растворителю определяет форму молекулярных клубков.

Как любые высокодисперсные системы, частицы которых подвержены тепловому движению, растворы ВМС проявляют осмотическое давление. Осмотическое давление разбавленных

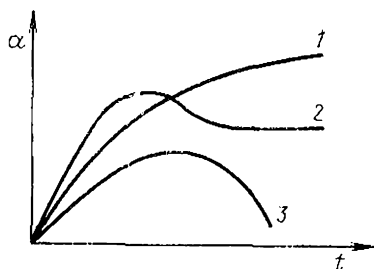


Рис. 111. Типичные кинетические кривые набухания.

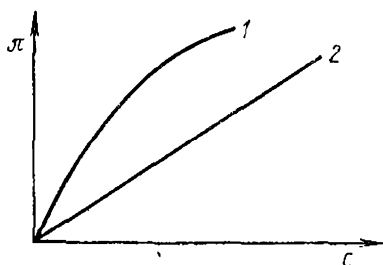


Рис. 112. Зависимость осмотического давления от концентрации растворов: 1 — растворы ВМС; 2 — растворы низкомолекулярных веществ.

числения, так как вследствие высокой относительной молярной массы при одинаковой массовой концентрации число частиц в единице объема раствора полимера на порядки меньше числа молекул в растворах низкомолекулярных соединений. Однако даже в сравнительно разбавленных растворах ВМС измеренное осмотическое давление (кривая 1 на рисунке 112) оказывается большим, чем вычисленное по уравнению Вант-Гоффа (кривая 2 на том же рисунке). Отклонение это оказывается более заметным в хороших растворителях, когда велика гибкость макромолекул в растворе. Объясняется это тем, что для длинных гибких макромолекул характерна так называемая сегментарная форма молекулярно-кинетического движения. Отдельные части макромолекулы (сегменты), расположенные сравнительно далеко друг от друга, оказываются независимыми в своем тепловом движении. Поэтому макромолекула ведет себя в растворе как несколько молекул меньшего размера или несколько отдельных кинетических элементов. Чем более гибкой и асимметричной является макромолекула в растворе, тем более осмотическое давление отличается от вычисленного по уравнению (XVII. 4.1) и тем сильнее оно возрастает с увеличением концентрации. Для описания зависимости осмотического давления от концентрации полимеров было предложено уравнение

$$\pi = \frac{c}{M} RT + \beta c^2, \quad (\text{XVII.4.2})$$

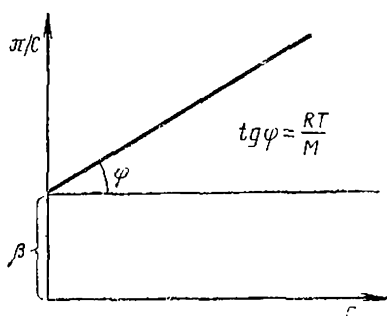
где β — коэффициент, учитывающий форму (гибкость) макромолекул в растворе и энергию взаимодействия полимера с растворителем. Чем больше число сегментов (т. е. чем больше гибкость макромолекулы), тем выше поправочный коэффициент β . Для веществ, молекулы которых имеют форму, близкую к сферической (гемоглобин в воде), $\beta \approx 0$. В хорошем раство-

идеальных растворов низкомолекулярных веществ подчиняется уравнению Вант-Гоффа:

$$\pi = cRT = \frac{C}{M} RT, \quad (\text{XVII.4.1})$$

где c — мольно-объемная концентрация, C — концентрация растворенного вещества, выраженная в единицах массы. Оно является коллигативным свойством, т. е. определяется концентрацией частиц в растворе. Осмотическое давление растворов ВМС характеризуется ничтожно малыми абсолютными значе-

рителе β всегда больше, так как макромолекулы в нем развернуты. Уравнение (XVII.4.2) в координатах π/C , C есть уравнение прямой. Это дает возможность экспериментального определения относительной молярной массы полимера (рис. 113): отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, равен β , а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен коэффициенту RT/M . Определение молярной массы полимеров по осмотическому давлению растворов — один из распространенных методов исследования их.



Растворы ВМС, как истинные растворы, подчиняющиеся правилу фаз, обнаруживают понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором по сравнению с чистым растворителем, для них характерны отрицательные отклонения от закона Рауля. Таким образом, изучая термодинамические характеристики растворов полимеров, можно судить об их строении и свойствах.

Рис. 113. Определение относительной молекулярной массы полимера.

§ 5. ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Большое количество исследований размеров и формы молекул ВМС было выполнено методом измерения вязкости растворов. Для характеристик связи между вязкостью системы η и вязкостью дисперсионной среды η_0 используются величины относительной вязкости $\eta_{от} = \frac{\eta}{\eta_0}$, удельной вязкости $\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{от} - 1$, приведенной вязкости $\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{C}$, т. е. удельной вязкости, отнесенной к единице концентрации C . Приведенная вязкость, экстраполированная к бесконечному разведению, т. е. рассчитанная для условий, исключаящих взаимодействие частиц дисперсной фазы между собой, носит название характеристической вязкости дисперсной системы:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{C}$$

Только очень разбавленные растворы ВМС ведут себя как идеально вязкие жидкости — их вязкость подчиняется законам Ньютона и Пуазейля, т. е. не зависит от скорости течения. В более концентрированных растворах полимеров наблюдается ряд аномалий — непостоянство вязкости при изменении скорости течения, непропорциональное возрастание ее с повышением концентрации. Аномалии вязкости дисперсных систем

связаны с несимметричной формой частиц дисперсной фазы. В растворах ВМС резко асимметричная форма макромолекул усугубляется их повышенной гибкостью и связанной с ней сегментарной формой теплового движения. Если форма макромолекулы в растворе близка к сферической, аномалии вязкости значительно меньше. Таким образом, вязкость растворов полимеров в хорошем растворителе, как правило, гораздо больше, чем в плохом, и аномалии их вязкости проявляются при существенно меньших концентрациях. В хорошем растворителе, где высока сольватруемость полимера, значительная часть объема растворителя оказывается включенной в сольватные оболочки макромолекул. Поэтому макромолекулы растворителя теряют подвижность, что также приводит к повышению вязкости.

Изучение вязкости разбавленных растворов полимеров может дать косвенную информацию о молярной массе полимеров. В уравнении Эйнштейна (XVI.2.3), описывающем зависимость вязкости от концентрации, оказалось, что для растворов ВМС коэффициент k этого уравнения зависит от степени полимеризации ВМС. Вязкость растворов ВМС одного полимергомологического ряда с различной относительной молярной массой в одном и том же растворителе различна, т. е. удельная вязкость $\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ увеличивается с ростом M .

По Э. Штаудингеру, эта зависимость имеет вид:

$$\eta_{уд} = kMc, \quad (\text{XVII.4.3})$$

где c — молярно-массовая концентрация раствора, выраженная в молях мономера цепи на 1 л раствора, k — константа, характерная для данного гомологического ряда, зависящая от взаимодействия молекул ВМС с растворителем. Более детальное изучение показало, что это уравнение справедливо лишь в узком интервале молярных масс и для сравнительно коротких или более длинных, но достаточно жестких макромолекул. При увеличении длины макромолекулы, ее гибкости и асимметрии эта зависимость $\eta_{уд}$ от M нарушается. Для учета всех этих факторов была предложена обобщенная форма уравнения Штаудингера:

$$[\eta] = kM^\alpha, \quad (\text{XVII.4.4})$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость раствора, α — величина, учитывающая свертывание макромолекул (гибкость цепи) и имеющая значение от 0,5 для растворов в плохом растворителе, когда форма макромолекул близка к сферической, до ~ 1 для жестких макромолекул, имеющих палочкообразную форму.

§ 6. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ТОЧКА

Среди высокомолекулярных соединений важное место занимают белки. Они играют основную роль во всех жизненных процессах, а продукты их переработки — в технике и производстве. Белки являются полимерными электролитами, так как их молекулы содержат ионогенные группы. Поэтому растворы белков имеют целый ряд особенностей по сравнению с растворами других полимеров. В состав молекул белков входят разнообразные α -аминокислоты, в общем виде формула их строения может быть записана в форме $\text{NH}_2 - \text{R} - \text{COOH}$. В водном растворе макромолекула представляет амфотерный ион ${}^+\text{NH}_3 - \text{R} - \text{COO}^-$. Если числа диссоциированных аминокислотных и карбоксильных групп одинаковы, то молекула белка в целом электронейтральна. Такое состояние белка называют изоэлектрическим состоянием, а соответствующее ему значение рН раствора — изоэлектрической точкой (ИЭТ). Чаще всего белки — более сильные кислоты, чем основания, и для них ИЭТ лежит при $\text{pH} < 7$. При различных рН изменяется форма макромолекул в растворе. В ИЭТ макромолекулы свернуты в клубок вследствие взаимного притяжения разноименных зарядов. В кислой и щелочной средах в макромолекуле преобладают заряды только одного знака, и вследствие их взаимного отталкивания молекулы распрямляются и существуют в растворе в виде длинных гибких цепочек. Поэтому практически все свойства растворов белков проходят через экстремальные значения в изоэлектрическом состоянии: осмотическое давление и вязкость минимальны в ИЭТ и сильно возрастают в кислой и щелочной средах вследствие возрастания асимметрии молекул, минимальна также способность вещества к набуханию, оптическая плотность раствора в ИЭТ максимальна. Изучение всех этих свойств используется для определения изоэлектрической точки белков.

Глава XVIII. КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ С ТВЕРДОЙ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДОЙ

Коллоидные и микрогетерогенные системы с твердой дисперсионной средой — твердые золи — имеют огромное практическое значение. Свойства этих систем в значительной степени определяются свойствами непрерывной твердой фазы — дисперсионной среды, и поэтому такие системы чрезвычайно разнообразны.

Как и лиозоли, твердые золи обладают избыточной энергией поверхности раздела фаз. Поэтому для твердых зелей, как и для лиозолей, характерно стремление к укрупнению ча-

стиц дисперсной фазы. Однако вследствие чрезвычайно высокой вязкости твердой дисперсионной среды эта тенденция проявляется лишь при достаточно высоких температурах. Поэтому свойства твердых золей сильно зависят от температуры и длительности их термической обработки. Термодинамическая нестабильность этих систем проявляется в том, что температуры, при которых в них возможны структурные перестройки, существенно ниже температуры размягчения (плавления) твердой дисперсионной среды. Структурные перестройки становятся заметными, когда вязкость дисперсионной среды снижается до величин порядка 10^{13} пуаз и вещество дисперсной фазы начинает диффундировать в дисперсионной среде.

Из рассматривавшихся выше специфических свойств коллоидных систем у твердых золей наиболее четко проявляются особые оптические свойства, а именно способность к дифракционному рассеиванию света — опалесценции. Сам термин «опалесценция» произошел от минерала опала (лунный камень), окраска которого меняется в зависимости от направления падающего на него света. С твердыми золями было связано и изобретение ультрамикроскопа, так как первые опыты с этим прибором были проведены на рубиновом стекле, представляющем собой коллоидный раствор металлического золота в силикатном стекле.

Для твердых золей, которые в качестве дисперсной фазы содержат металлы, как и для соответствующих лиозолей, характерна зависимость окраски от дисперсности. Например, рубиновое стекло при повышенной температуре может изменять цвет от красного до фиолетового и далее до синего; стекла, содержащие коллоидную медь, — от красного до желтого.

Коллоидные системы с твердой дисперсионной средой могут быть разделены по агрегатному состоянию дисперсной фазы. Существуют твердые золи с газообразной (Г/Т), жидкой (Ж/Т) и твердой (Т/Т) дисперсной фазой. К системам типа Г/Т относятся пористые твердые тела с различным размером пор — от грубодисперсных «твердых пен» (пемза, пенобетон, различные строительные и изоляционные материалы, керамика) до высокодисперсных пористых адсорбентов (силикагель, активированный уголь с размерами пор 1—100 нм) и катализаторов на их основе. Эти материалы отличает сравнительно небольшая плотность, низкая теплопроводность. Прочность их зависит, естественно, от объема пор.

Термодинамические особенности твердых золей наиболее важны при использовании пористых катализаторов. При температурах проведения каталитических реакций, т. е. при температурах эксплуатации катализаторов, их высокодисперсная структура часто оказывается неустойчивой, наблюдается тенденция к уменьшению удельной поверхности — спеканию, рекристаллизации. Для предотвращения спекания катализаторов, а в случае особо дорогих катализаторов (платина или палладий)

и для их экономии их наносят на поверхность пористых носителей, обладающих высокой термической стойкостью (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2).

Системы типа Ж/Т встречаются довольно редко. В качестве примера можно указать на упоминавшийся выше минерал опал, представляющий собой кремнезем с коллоидно диспергированной в нем водой. Наиболее часто встречаются и наибольшее значение имеют твердые коллоидные системы типа Т/Г. Прежде всего следует рассмотреть микрогетерогенные расслаивающиеся стекла. Стекло — охлажденная жидкость, т. е. продукт плавления, охлажденный до твердого состояния без кристаллизации. К застыванию с сохранением аморфной структуры склонны вещества, имеющие повышенную вязкость в расплавленном состоянии (10^5 — 10^7 пуаз). Наиболее широко известными стеклообразователями являются оксиды типа SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 и их смеси, а также двойные халькогенидные системы типа $\text{As} - \text{S}$, $\text{P} - \text{Se}$, $\text{Ge} - \text{Se}$ и др. В смешанных системах возможна ограниченная взаимная растворимость компонентов. Такие системы в расплаве расслаиваются на две жидкости различного состава. Такое разделение на фазы — расслаивание — называют ликвацией. Ликвирующие (расслаивающиеся) стекла из-за повышенной вязкости микрогетерогенны; области различного состава в них невелики по размеру и равномерно распределены по всему объему системы, следовательно, такие стекла являются твердыми золями.

Ликвация в стеклах может проявляться двояко. Если одна из фаз содержится в стекле в малом количестве, она образует замкнутые области — капли — частицы дисперсной фазы, отделенные друг от друга прослойками (стенками) другой фазы, представляющей дисперсионную среду (капельная ликвация). Введение в стекла небольших количеств окрашенных оксидов, растворяющихся только в одной из фаз, либо металлов позволяет получать окрашенные стекла, причем в последнем случае окраска часто зависит от дисперсности частиц. В случае, когда объемное содержание дисперсной фазы велико, обе фазы могут образовывать непрерывные, взаимно пересекающиеся сетки, и понятия дисперсной фазы и дисперсионной среды с равным успехом могут быть применены к обоим фазам. В этом случае обе фазы представляют высокодисперсные непрерывные системы. Такую ликвацию называют непрерывной.

Термодинамическая неустойчивость, нестабильность таких стекол проявляется в стремлении частиц микрофаз к укрупнению, сокращению величины поверхности раздела фаз (изотермическая перекоонденсация). Из-за высокой вязкости стекла эта тенденция заметно проявляется лишь при повышенных температурах. Для силикатных стекол такие температуры, при которых вязкость достигает величин порядка 10^{13} пуаз, лежат в области 500—700 °С. Чем выше температура термической обработки, тем быстрее происходит перекоонденсационный рост

частиц. Таким образом, интенсивность опалесценции и последующего помутнения таких стекол — функция температуры и длительности их термической обработки. Интенсивность опалесценции — косвенная характеристика размеров областей неоднородности. Когда эти размеры достигают размеров порядка длины волны видимого света, стекло становится непрозрачным, матовым.

На основе стекол натриевоборосиликатной системы ($y\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$) и некоторых других, для которых характерна непрерывная ликвация, получают своеобразный материал — пористое стекло. Образующаяся в результате расщепления кремнеземная фаза (почти чистый SiO_2 , содержащий незначительные количества растворенных Na_2O и B_2O_3) нерастворима в кислотах, тогда как борнонатровая фаза (смесь Na_2O и B_2O_3 , содержащая незначительные количества растворенного SiO_2) хорошо в них растворяется. В результате кислотной обработки такого стекла щелочная фаза удаляется (выщелачивание стекла), и остается непрерывный пористый кремнеземный каркас — пористое стекло. Меняя условия термической обработки исходных натриевоборосиликатных стекол, можно регулировать размеры областей различных фаз, а следовательно, и размеры пор пористых стекол. Размерами пор можно управлять также, меняя условия химической обработки. Пористые стекла используются как сорбенты в хроматографии, гельхроматографии (молекулярно-ситовом разделении) полимеров, например, для выделения чистых штаммов вирусов из смесей, если различные вирусы, входящие в смесь, различаются по молярным массам. Очень важным свойством пористых стекол является возможность приготовления их в виде изделий — пластин, трубок, капилляров.

Так как пористые стекла — высокодисперсные системы, то при высоких температурах они спекаются, и в результате получается сплошное, почти целиком состоящее из SiO_2 тело — кварцеподобное стекло (кварцоид). Температура спекания кварцоида не превышает $900\text{--}1000^\circ\text{C}$, тогда как температура размягчения кварца выше 1400°C . Таким образом, получение кварцеподобных стекол (и изделий из них) позволяет обойтись без использования высоких температур, что является значительным технологическим преимуществом. Снижение температуры размягчения (спекания) каркаса есть следствие его высокой дисперсности и связанного с этим наличием избыточной поверхностной энергии.

К системам типа Т/Т относятся также эмали — непрозрачные бесцветные или окрашенные стекла, обычно наплавляемые одним или несколькими тонкими слоями на металл. Сырьем для производства эмали служат те же вещества, что и для производства стекол: полевой шпат, песок, плавиковый шпат, сода, селитра, бура или борная кислота, криолит и др. Таким образом, в состав эмалей входят SiO_2 , Na_2O , B_2O_3 , Al_2O_3 ,

фториды. Производство эмалей теснейшим образом связано с закономерностями и процессами коллоидной химии. Сваренную при 1150—1300 °С стеклообразную массу выливают в воду (гранулируют). Полученные гранулы размалывают в шаровых и коллоидных мельницах с водой и глиной до получения устойчивой суспензии мелких частиц эмали. Такая суспензия называется шликером. Металлическая поверхность покрывается шликером посредством смазывания (полива, пульверизации) и затем подвергается обжигу. Обжиг ведут при 750—1000 °С, т. е. при температурах, существенно более низких, чем температура варки исходных стекол. Несмотря на это, эмалевый слой получается сплошным и ровным, что говорит о том, что частицы шликера соединились, спеклись между собой. Спекание частиц при температурах более низких, чем температура плавления, есть результат высокой дисперсности частиц.

Весьма важное место в современной технике занимают замечательные материалы — керметы (керамико-металлические материалы) — микрогетерогенные композиции из металлов и неметаллов, сочетающие тугоплавкость, твердость и жаропрочность керамики с электро- и теплопроводностью, а также пластичностью металлов. В качестве неметаллических компонентов используют различные тугоплавкие оксиды, металлоподобные соединения неметаллов (карбиды, бориды) и другие неметаллы, обладающие высокой температурой плавления и химической стойкостью. В качестве металлической составляющей обычно используют металлы группы железа (Fe, Co, Ni), либо металлы VI группы (Cr, W, Mo).

Керметы получают методами порошковой металлургии, в основе которой также лежат процессы, связанные с повышенной термодинамической нестабильностью высокодисперсных частиц. Смесь высокодиспергированных керамических частиц и частиц металла под давлением при повышенной температуре превращается в компактную заготовку. При этом, хотя полное расплавление шихты не достигается, осуществляются начальные стадии процесса плавления («подвижка» каркаса), что и обеспечивает сцепление частиц в компактную массу. Керметы высокого качества получают при условии высокой дисперсности и равномерного взаимного распределения фаз (смешения), а также при ограниченной взаимной растворимости компонентов.

Спекание порошков тугоплавких металлов (порошковая металлургия) позволяет не только обойти трудности, связанные с их плавлением, но выявляет и новые возможности: работая с высокодисперсными порошками металлов в соответствующей газовой атмосфере (чистый водород или вакуум), можно получить высокочистые металлы с пониженной хрупкостью (например, можно получить поддающиеся ковке или волочению вольфрам и молибден).

К системам типа Т/Т относятся и некоторые сплавы, причем

свойства этих сплавов зависят от размеров областей неоднородности. Например, грубодисперсная система — сплав Fe—C перлит — является более хрупкой по сравнению с твердой коллоидной системой сплава Fe — C — мартенситом.

Из природных систем типа Т/Т наиболее широко известны такие минералы, как топаз ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$), рубин (Al_2O_3 , окрашенный оксидом хрома), сапфир ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CoO}$), а также голубая каменная соль, окраска которой обусловлена присутствием ничтожно малого количества ($1 \cdot 10^{-4} \%$) коллоидно диспергированного металлического натрия.

Глава XIX. ЭМУЛЬСИИ, СУСПЕНЗИИ, ПЕНЫ, АЭРОЗОЛИ

§ 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭМУЛЬСИИ

Эмульсии представляют собой микрогетерогенные системы Ж/Ж, в которых дисперсная фаза и дисперсионная среда находятся в жидком состоянии. Такие системы могут длительно существовать только в том случае, если их образуют жидкости, нерастворимые одна в другой.

Размер шариков дисперсной фазы в эмульсиях колеблется в широких пределах: от таких, которые можно рассмотреть даже невооруженным глазом, до шариков коллоидной степени дисперсности. Размер шариков дисперсной фазы в эмульсиях в большей части составляет 0,1—10,0 мкм. Поэтому их можно наблюдать в поле обычного оптического микроскопа. Эмульсии весьма распространены в природе и технике. К ним относятся, например, молоко, яичный желток, нефть, в которой всегда содержится в диспергированном виде вода, млечный сок растений — каучуконосов, охлаждающие эмульсии, которые используются при холодной обработке металлов. В производстве полимеров используется эмульсионный метод полимеризации. Если процесс полимеризации может происходить только при контакте мономера с катализатором, который растворяется в другой жидкости, то создают соответствующую эмульсию. При этом существенно увеличивается поверхность соприкосновения мономера с жидкостью, содержащей катализатор, и во столько же раз увеличивается скорость реакции полимеризации.

Наиболее распространены эмульсии, в которых роль дисперсионной среды играет вода, а роль дисперсной фазы — жиры, минеральные масла, толуол и т. д. Все эти вещества, нерастворимые в воде, условно называют одним термином «масло» и обозначают буквой М. Воду обозначают буквой В. Название дисперсной фазы записывают в числителе дроби, а дисперсионной среды — в знаменателе. Так, молоко, представляющее собой эмульсию масла в воде, обозначают символом

М/В, эмульсию бензола или толуола в воде также — М/В. Эмульсию воды в нефти и эмульсию воды в сливочном масле обозначают символом В/М.

§ 2. УСТОЙЧИВОСТЬ ЭМУЛЬСИЙ

Вопросу об устойчивости эмульсий посвящено большое количество исследований. При хранении молока, производстве и хранении майонеза, приготовлении охлаждающих эмульсий важно создать условия, которые обеспечили бы максимальную устойчивость этих эмульсий, и исключить возможность расслоения жидких фаз. В других случаях необходимо наиболее просто, быстро и экономно разрушить эмульсию, разделить фазы, из которых она состоит. Так, при переработке нефти необходимо предварительно отделить воду, которая диспергирована в ней. В процессе производства природного каучука млечный сок каучуконосов специально обрабатывают, чтобы выделить каучук, который содержится в виде частиц шарообразной или грушевидной формы.

Кинетическая устойчивость эмульсий характеризуется формулой (XIII.2.4). Величина частиц и их масса в эмульсиях значительно больше, чем в коллоидных растворах. Поэтому величина $\frac{d \ln n}{dh}$ (здесь n — число частиц, h — высота), которая характеризует кинетическую нестойкость системы, для эмульсий больше. Следует отметить, что во многих эмульсиях плотность дисперсной фазы меньше плотности дисперсионной среды. Поэтому частицы не оседают, а, наоборот, всплывают. В этих случаях в состоянии седиментационного равновесия в верхних слоях эмульсии концентрация дисперсной фазы будет больше, чем в нижней. Так, например, при хранении молока в верхней зоне образуется высококонцентрированный слой дисперсной фазы, который называется сливками. Термин «сливки» является общим и относится не только к эмульсии жира в воде, но и к любой другой системе типа М/В, например: толуол/вода, бензол/вода и др.

Скорость перехода эмульсий в состояние седиментационного равновесия, которая зависит от степени дисперсности, как правило, больше, чем у коллоидных растворов. Это следует из формулы (XIII.2.4). Эмульсии обладают в большей или меньшей степени агрегативной неустойчивостью. Стремление системы к самопроизвольному уменьшению поверхности раздела осуществляется путем слияния шариков дисперсной фазы. Такое слияние называется коалесценцией. Если налить в пробирку воды, добавить бензол и интенсивно встряхнуть несколько раз, то образуется эмульсия. Но если прекратить встряхивание, начнется обратный процесс — мелкие капли будут коалесцировать, что приведет в конечном итоге к расслоению жидких фаз, т. е. к полному разрушению эмульсии.

Чем больше поверхностное натяжение на границе фаз, из

которых состоит эмульсия, чем больше они отличаются по степени полярности, тем больше проявляется агрегативная неустойчивость. Можно подобрать такие жидкости, на границе раздела которых поверхностное натяжение очень мало. Так, можно смешать фенол и воду, которые ограниченно растворяются друг в друге. При комнатной температуре (18—20 °С) состав растворов фенола в воде и воды в феноле значительно различаются. При повышении температуры составы обоих растворов становятся все более близкими и соответственно уменьшается поверхностное натяжение на границе их раздела. При температуре 65,5 °С, близкой к верхней критической температуре растворения, оба раствора имеют почти одинаковый состав, и поэтому на границе их раздела поверхностное натяжение приближается к нулю. Эмульсия, образованная такими растворами, термодинамически почти равновесна, что и определяет ее устойчивость. У большинства эмульсий поверхностное натяжение на границе фаз существенно отличается от нуля, поэтому такие системы термодинамически неустойчивы.

По агрегативной устойчивости эмульсии можно разделить на две большие группы: разбавленные и концентрированные. К первой группе относятся эмульсии, в которых объем дисперсной фазы составляет не более 0,1% всего объема. К подобным эмульсиям относятся эмульсия минерального масла в конденсате паровых машин. Наличие адсорбированных ионов на поверхности капель дисперсной фазы в таких эмульсиях предотвращает их коалесценцию. Коалесценция не будет происходить, если величина электрокинетического потенциала будет достаточно большой.

В концентрированных эмульсиях дисперсная фаза может занимать большую часть всего объема. В монодисперсной эмульсии теоретически при наиболее плотной упаковке предельный объем дисперсной фазы составляет 74% общего объема. Однако вследствие полидисперсности и главным образом вследствие деформации капель дисперсной фазы ее объем может достигать 99,0 и даже 99,9% всего объема эмульсии. Устойчивость концентрированных эмульсий не обеспечивается наличием электрического заряда частиц даже большой величины. Чтобы исключить коалесценцию, в такие эмульсии необходимо вводить специальные стабилизирующие добавки, называемые эмульгаторами. В качестве эмульгаторов используют высокомолекулярные соединения или поверхностно-активные вещества, молекулы которых имеют четко выраженные полярную и неполярную группы. Так, высокомолекулярные соединения, например белки, адсорбируются на поверхности капель раздробленной жидкой фазы и образуют пленочные двумерные студни, связанные с сольватной оболочкой. При столкновении двух незащищенных шариков эмульсии легко происходит коалесценция. Двумерная пленка студня и сольватная оболочка препятствуют коалесценции.

Молекулы поверхностно-активных веществ, адсорбируясь на поверхности шариков эмульсии, ориентируются так, что полярные группы направлены в сторону полярной жидкости, а неполярные — в сторону неполярной. В результате такой ориентации на поверхности капли образуются двумерные пленочные кристаллоподобные структуры. Наличие структуры определяет механическую прочность пленок. В качестве примера прочных пленок можно привести мыльные пузыри. В отсутствие мыла (поверхностно-активного вещества) в воде пузырьки не образуются, пленка воды мгновенно разрушается уже при очень малом размере пузыря. При наличии в воде мыла можно выдуть пузыри большой величины. При этом тонкая пленка воды со структурированными молекулами мыла выдерживает большие механические нагрузки.

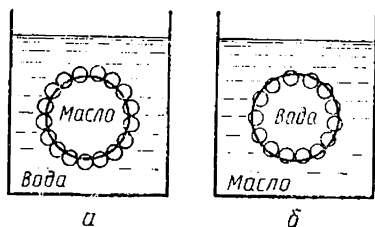


Рис. 114. Адсорбция гидрофильных порошков на поверхности раздела фаз в эмульсиях; эмульсии типа М/В (а), типа В/М (б).

Обычно эмульсии типа М/В стабилизируются гидрофильными эмульгаторами, а эмульсии В/М — олеофильными. Механизм стабилизации четко виден на примере стабилизации твердыми порошками: крупинки гидрофильного порошка при перемешивании со смесью двух жидкостей попадают на границу их раздела и вследствие того, что они смачиваются водой, практически размещаются в воде. Если порошок гидрофобен, то он смачивается маслом и втягивается в слой масла. Из схемы (рис. 114) видно, что гидрофильные порошки, концентрируясь на межфазной границе, защищают шарики масла от коалесценции (рис. 114, а). Такие порошки не защищают шарики воды от коалесценции (рис. 114, б). При столкновении шариков воды их поверхности непосредственно соприкасаются, и происходит коалесценция. Гидрофобные крупинки будут, наоборот, стабилизировать эмульсии типа В/М.

§ 3. РАЗРУШЕНИЕ И ОБРАЩЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ

Для разрушения разбавленных эмульсий, не стабилизированных эмульгаторами, достаточно ввести небольшое количество электролитов для снижения электрокинетического потенциала, которое приводит к коалесценции. Так, чтобы разрушить эмульсию масла в конденсате паровых машин, вводят $Al_2(SO_4)_3$. Будет ли заряд шариков масла положительным или отрицательным, в качестве противоионов будут выступать поливалентные ионы Al^{3+} или SO_4^{2-} . Для разрушения стабилизированных эмульсий в них вводят дезэмульгатор — поверхностно-активное вещество, которое вытесняет с поверхности раздела эмульгатор.

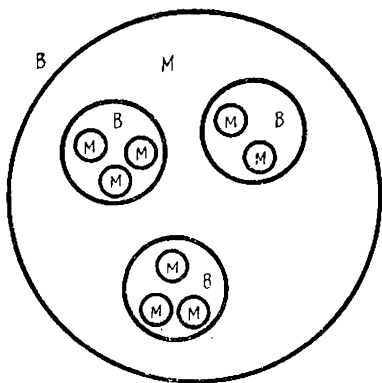


Рис. 115. Схема множественной эмульсии: В — вода; М — масло.

Деэмульгатор не имеет четко выраженных полярной и неполярной групп и поэтому эмульсию не стабилизирует — происходит коалесценция, эмульсия разрушается.

При встряхивании воды с подсолнечным маслом и гидрофильным стабилизатором — хлоридом натрия — образуется жидкотекучая эмульсия М/В белого цвета. Если вместо хлорида натрия ввести в систему гидрофобный стабилизатор — хлорид кальция, то образуется вязкая эмульсия В/М светло-желтого цвета. Если в эмульсию

М/В, стабилизированную хлоридом натрия, ввести хлорид кальция, чтобы молярное отношение хлорида кальция к хлориду натрия превышало 5 : 1, произойдет обращение эмульсии. Эмульсия М/В превратится в эмульсию типа В/М. При одновременном присутствии хлорида кальция и хлорида натрия в молярном отношении 4 : 1 образуется неустойчивая эмульсия. В этом случае могут образоваться множественные эмульсии. В небольшом шарике масла при этом размещается несколько шариков воды. В свою очередь в каждом из этих шариков воды могут размещаться шарики масла (рис. 115).

Чтобы выявить тип эмульсии, применяют несколько методов. Так, в пробу эмульсии вводят водорастворимый краситель, например метиленовый голубой. Если эмульсия типа М/В, то при рассмотрении в микроскоп видны бесцветные шарики (масло), на голубом фоне (вода). Если это эмульсии типа В/М, то на бесцветном фоне (масло) видны голубые шарики (вода). В этом случае не все шарики воды могут быть окрашены. Для того чтобы каждый шарик окрасился, он должен непосредственно контактировать с красителем, что для всех шариков не всегда достигается.

Используют также метод измерения электропроводности. Эмульсия типа М/В — проводник электрического тока, так как непрерывной фазой в ней является вода. При наложении разности потенциалов через эмульсию пройдет ток. В эмульсии В/М непрерывная фаза — масло, поэтому ток через такую эмульсию проходить не будет.

§ 4. ПЕНЫ

Пены — это дисперсные системы, в которых дисперсной фазой является газ, а дисперсионной средой — жидкость (жидкая пена) или твердое тело (твердая пена). Объем дисперсной фа-

зы v_r часто значительно превышает объем жидкой фазы $v_{ж}$. Отношение $v_r/v_{ж}$ может достигать значения 500—1000. В таких пенах газовые пузырьки сильно деформированы и по форме приближаются к криволинейным многогранникам. В пенах, в которых отношение $v_r/v_{ж} = 1 \div 10$, газовые пузырьки имеют шарообразную форму.

Как и все системы, которые имеют избыток поверхностной энергии, пены термодинамически неустойчивы. Устойчивость пен оценивают по времени, на протяжении которого самопроизвольно разрушается столб пены на половину начальной высоты.

Для образования пены жидкость взбалтывают или энергично перемешивают в сосуде, который частично заполнен воздухом. Во время перемешивания жидкость захватывает воздух, в результате чего на ее поверхности образуется пена. Для образования пены применяют также барботаж, при котором газ пропускают в жидкость через перфорированную трубу или перегородку. Этот способ, в частности, используют при пенной флотации. Пену можно получить также конденсационным методом. В результате химической реакции в жидкости образуется газовая фаза. Так, в огнетушителях используют химическую реакцию $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, в результате которой возникающая газовая фаза (CO_2) образует пену.

Обычно в чистых жидкостях газовые пузырьки быстро коалесцируют или лопаются, и пена практически не образуется. Для стабилизации пен в жидкость вводят ВМС (белки, танид), которые, адсорбируясь на поверхности раздела газ — жидкость, образуют механически прочные студни. Стабилизируют пены также с помощью поверхностно-активных веществ, главным образом полуколлоидов, молекулы которых имеют полярные и неполярные группы (например, стеарат или пальмитат натрия, некоторые красители). Адсорбируясь и ориентируясь на поверхности раздела жидкость — газ, они образуют поверхностные кристаллы высокой механической прочности. Стабилизаторы пен получили название пенообразователей. Для стабилизации пен используют также так называемые слабые пенообразователи, которые не образуют на поверхности раздела фаз механически прочных структур, а только понижают поверхностное натяжение и тем самым снижают термодинамическую неустойчивость пен.

Пены имеют большое практическое значение, в частности, при пенной флотации, которая отличается от масляной флотации значительно большей скоростью и меньшим расходом минерального масла. При масляной флотации тонко измельченную руду интенсивно перемешивают в воде с небольшим количеством эмульгатора — флотореагента. Частицы пустой породы (силикаты, карбонаты), как гидрофильные, смачиваются водой и оседают на дно. Ценные породы (например, сульфиды

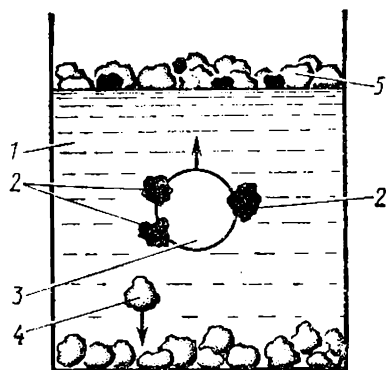


Рис. 116. Схема пенной флотации:
 1 — вода; 2 — ценная порода;
 3 — пузырек воздуха; 4 — пустая порода; 5 — пена.

металлов) адсорбируют флото-реагенты, которые придают им гидрофобные свойства. В результате этого частицы ценной породы всплывают и отделяются от пустой породы. При пенной флотации раздробленную руду перемешивают с водой в присутствии пенообразователей. В воду добавляют флотореагент, который адсорбируется на поверхности частиц ценной породы, придавая им гидрофобность. Гидрофобные частицы прилипают к газовым пузырькам, собираясь в слое флотореагента (масла), который окружает пузырьки воздуха, образующиеся

при подаче его под давлением (рис. 116). Воздух подается через перфорированные трубы, размещающиеся в нижней зоне аппарата. Газовые пузырьки со значительной скоростью поднимаются вверх, унося с собой частички ценной породы. Пенообразователи стабилизируют слой минерализованной пены, которую отделяют с помощью специальных скребков. Чтобы исключить вынос пустой породы пеной вместе с ценной породой, в воду добавляют реагенты, которые увеличивают их гидрофильность.

Противопожарные пены эффективно используют в борьбе против пожаров, особенно нефтяных.

Действие разных моющих веществ в значительной мере связано с образованием пены. Преимущественное количество загрязнений адсорбируется высокоразвитой межфазной поверхностью пены. Это используется при очистке диффузионных соков на сахарных заводах, при облагораживании тканей способом мойки с пенообразователем и т. д. Пенообразователи используются в пищевой промышленности для изготовления кремов, взбитых сливок, молочных коктейлей.

Образование пен вредно сказывается на протекании ряда процессов. Так, образование пен в паровых котлах приводит к попаданию жидкости в пароперегреватель. В результате в паровую машину попадает влажный пар, что влечет за собой снижение коэффициента полезного действия паровой машины и способствует коррозионному разрушению ее рабочих частей. Образование пен в химических аппаратах приносит значительные неприятности. Иногда вследствие образования пены большое количество агрессивной жидкости «выбегает» из аппарата. Это приводит к потерям ценных материалов, а иногда к разрушению фундаментов и коммуникаций. Чтобы исключить образование пены, применяют специальные вещества — пено-

гасители, которые разрушают ее. Пеногасители или вступают в реакцию со стабилизаторами (пенообразователями) и разрушают их, или вытесняют стабилизаторы с поверхности раздела, резко уменьшая устойчивость пен.

Широкое применение получили твердые пены, в которых дисперсионная среда пребывает в твердом состоянии. К твердым пенам относятся пеностекло, пенобетон, пенопласт. Все они характеризуются малой объемной массой, высокими звуко- и теплоизолирующими свойствами. Поэтому такие материалы, как пеностекло и пенобетон, используют для теплоизоляции холодильников, теплоизоляции и звукоизоляции жилых домов.

Пеностекло характеризуется особыми технологическими свойствами. Оно хорошо пилится, строгаются, сверлится. Для приготовления твердых пен (например, пеностекло) твердое стекло нагревают вместе с газообразователем (карбонатами) до температуры, превышающей на несколько градусов температуру стеклования. При этом в результате термического разложения газообразователя образуется диоксид углерода (IV), вспенивающий стекло. После затвердевания образуется пеностекло. Аналогично получают и пенопласт. Твердый термопластичный полимер вместе с твердым и жидким газообразователем нагревают до температуры, на несколько градусов превышающей температуру стеклования. При этом газообразователь вспенивает полимер. Образуются, как правило, не сообщающиеся между собой полости (ячейки) и небольшое количество ячеек, сообщающихся между собой. Пенопласты получают также путем вспенивания вязких жидких композиций в процессе образования полимера, например пенополиуретан.

§ 5. СУСПЕНЗИИ

Суспензии представляют собой системы Т/Ж. Размеры твердых частиц в суспензиях $0,1 \text{ мкм} < r < 10 \text{ мкм}$. Частицы с меньшей степенью дисперсности обычно быстро оседают. Дисперсность суспензий можно определить с помощью микроскопического анализа (оптический микроскоп, электронный микроскоп) или с помощью седиментационного анализа. Так же как и коллоидные растворы, суспензии могут быть получены конденсационным или агрегационным методом. При этом процессы проводят так, чтобы получить кристаллики (или сросшиеся кристаллики) соответствующей степени дисперсности.

Суспензии, как и коллоидные растворы, рассеивают и поглощают свет, но в отличие от коллоидных растворов они мутны и в проходящем свете. Электрокинетические свойства суспензий подобны коллоидным растворам. Величина дзета-потенциала частиц суспензий приблизительно такая же, как у зольей. Введение электролитов вызывает коагуляцию частиц суспензии. Суспензии, подобно коллоидам, удаются в ряде

случаев стабилизировать введением поверхностно-активных частиц или ВМС. Подобно коллоидам, суспензии образуют пространственные структуры. Тиксотропия проявляется у суспензий в большей степени, чем у коллоидов.

Суспензии имеют большое значение в природе. Многие геологические и почвенные процессы связаны с существованием суспензий: это образование осадочных пород в результате седиментации суспензий, намыв дельт в результате выноса твердых частичек реками и их коагуляции. Суспензии играют большую роль и в технике. Так, вулканизации каучука в производстве резины предшествует приготовление суспензии серы в каучуке; малярные и печатные краски представляют собой стабилизированные суспензии в олифе или других органических связующих вязких жидкостях. Суспензиями являются известковые и цементные «растворы», применяемые в строительстве; суспензии глины в воде представляют собой исходные материалы в керамическом производстве.

§ 6. АЭРОЗОЛИ

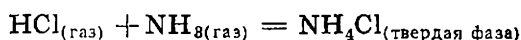
Аэрозоли представляют собой дисперсные системы, в которых дисперсная фаза — жидкость или твердое тело, а дисперсионная среда — газ, обычно воздух. В первом случае это туманы, во втором — дым, пыль. Дисперсность аэрозолей значительно меньше дисперсности коллоидных частиц. Однако наряду с частицами, величина которых равна нескольким миллиметрам, могут быть и частицы малых размеров. Размер частиц табачного дыма составляет 0,1—1,0 мкм, топливного дыма — 0,1—100,0 мкм, тумана (H_2O) — 0,5 мкм.

Кинетическая устойчивость аэрозолей определяется формулами (XIII.2.1) и (XIII.2.4). Скорость оседания частиц аэрозолей, определяемая седиментационной формулой, весьма велика в связи с малой вязкостью дисперсионной среды. Частица, которая при оседании в воде пройдет путь 1 см за 10 мин, в воздухе пройдет этот же путь за 1 с.

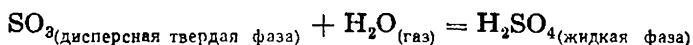
Аэрозоли, как правило, агрегативно неустойчивые системы, так как взаимодействие между поверхностями твердых или жидких частиц и газообразной средой практически отсутствует. Частицы аэрозолей могут приобретать электрический заряд, адсорбируя ионы газообразной фазы, которые возникают под действием радиации (космические лучи, гамма-лучи, ультрафиолетовые лучи). Однако величина заряда частиц, как правило, недостаточна, чтобы противодействовать их агрегации. Искусственно можно повысить заряд частиц. В отличие от лиозолей частицы в аэрозолях не имеют диффузного слоя.

Жидкие частицы в туманах имеют шарообразную форму, в дымах и в пыли твердые частицы представляют собой кристаллы или их обломки и аморфные образования различной формы.

Аэрозоли могут образоваться в результате конденсации или диспергации. Метод конденсации дает возможность образовывать высокодисперсные и относительно однородные по степени дисперсности аэрозоли. Так, твердые аэрозоли образуются при смешении газообразного аммиака и хлорида водорода:



Жидкие аэрозоли можно получить, например, при смешении оксида серы (VI) с парами воды:



Образование аэрозолей связано с увеличением поверхностной энергии и соответственно преодолением значительного энергетического барьера. Поэтому при их образовании конденсационным методом необходимы значительные пересыщения (неравновесность). В этих условиях получают аэрозоли прямой конденсацией паров. Таким образом, в частности, образуются туманы в природе. Образование аэрозолей облегчается при наличии в системе зародышей — ядер конденсации. Такими зародышами в воздухе могут быть кристаллики хлорида натрия, ультрамикроскопические пылинки. Аэрозоли можно получить дроблением твердых веществ или распылением жидкостей; они образуются также в результате взрывов.

Аэрозоли рассеивают свет и подчиняются в первом приближении уравнению Рэлея.

Аэрозоли имеют большое практическое значение. Инсектициды в виде аэрозолей применяют для защиты растений от болезней и вредителей. В виде аэрозолей применяются различные медицинские и парфюмерные препараты.

В некоторых случаях аэрозоли играют и отрицательную роль. На металлургических предприятиях в виде аэрозолей в воздух выбрасывается большое количество ценных и в то же время вредных продуктов. Так, на медеплавильном заводе с суточной производительностью ~ 10 тыс. т руды в воздух в виде пыли в сутки может выбрасываться 26 кг As_2S_3 , 1,9 т Sb_2S_3 , 1,9 т Cu, 2,2 т Pb, 2,8 т Zn, 0,4 т Bi.

Глобальные проблемы борьбы за чистоту воздуха своей составной частью включают борьбу с пылью, которая оказывает вредное влияние на здоровье людей. Так, в радиусе 2 км от цементных заводов потеря солнечного света доходит до 29%, а потери ультрафиолетовой его части до 65%. Яркость света в больших городах из-за запыленности на 30—40% меньше, чем в пригородах.

Пыль отрицательно влияет также и на механизмы. Попадая между трущимися деталями машин, пыль увеличивает скорость

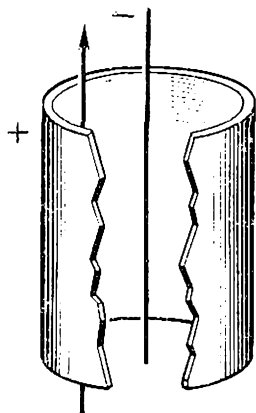


Рис. 117. Схема электрофильтра (стрелкой показано направление потока аэрозоля).

их износа (абразивное трение) и снижает коэффициент полезного действия.

Аэрозоли органических веществ — угля, сахара, муки, бумаги — взрывоопасны. Вследствие того что они имеют высокоразвитую поверхность, их взаимодействие с кислородом воздуха происходит с большой скоростью, что при значительном тепловом эффекте приводит к взрыву. Борьба с вредными аэрозолями предусматривает прежде всего устранение причин, которые их порождают. В цехах, в которых происходит травление стали, наряду с основным процессом — растворением оксидов железа (например, по реакции $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$) происходит также нежелательное взаимодействие железа с кислотой, приводящее к потерям металла и выделению водорода.

Выделяющийся водород уносит с собой небольшое количество жидкости, образующей в цехе аэрозоль — травильный туман. Капельки такого тумана оказывают чрезвычайно вредное воздействие на здоровье человека. Чтобы исключить образование травильного тумана, в раствор кислоты вводят ингибиторы, уменьшающие на 1—2 порядка скорость выделения водорода.

Для борьбы с пылью в заводских помещениях используют вентиляцию. Чтобы не выбрасывать пыль в окружающую атмосферу, в вентиляционных системах ее улавливают с помощью фильтров из ткани, шерсти. Применяют также специальные аппараты — циклоны, через которые пропускают потоки воздуха, движущиеся в аппарате по винтовым ходам. Вследствие развивающейся центробежной силы твердые частицы отбрасываются к стенкам аппарата, теряют при этом скорость и оседают в специальный бункер.

Для борьбы с пылью применяют также орошение промышленных помещений, распыляя воду. Капли воды смачивают пылинки и вызывают их быструю седиментацию. Очень вредная силикатная пыль водой не смачивается. Чтобы обеспечить ее смачивание, в воду добавляют поверхностно-активные вещества.

Чтобы практически полностью удалить частицы пыли, применяют электрический метод. Аэрозоли пропускают через электрическое поле (рис. 117) с высокими градиентами потенциала $(0,5 \div 1) \cdot 10^5 \text{ В/см}$. В таком поле происходит ионизация молекул. Пылинки адсорбируют образовавшиеся ионы, приобретая электрический заряд. Под влиянием электрического поля они с большой скоростью ударяются о стенку аппарата, разряжаются, теряют скорость и оседают на дно аппарата.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

ПРЕДИСЛОВИЕ	8
ВВЕДЕНИЕ	4
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
ГЛАВА I. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА	6
§ 1. Предмет химической термодинамики. Основные понятия	6
§ 2. Энергия системы	9
§ 3. Формы обмена энергией системы с окружающей средой	11
§ 4. Первое начало термодинамики	13
§ 5. Обмен энергией в форме работы	17
§ 6. Обратимые и необратимые процессы	21
§ 7. Обмен энергией в форме теплоты. Теплоемкости	24
§ 8. Второе начало термодинамики	33
§ 9. Математическая формулировка второго начала термодинамики. Энтропия	37
§ 10. Расчет изменения энтропии в различных процессах	41
§ 11. Энтропия и вероятность. Статистический смысл законов термодинамики. Критика идеи о «Тепловой смерти» Вселенной	42
§ 12. Фундаментальное уравнение термодинамики	47
§ 13. Энергия Гельмгольца и энергия Гиббса. Критерии равновесия и направления самопроизвольных процессов	51
§ 14. Связь химических потенциалов с термодинамическими потенциалами. Формулы для расчета химических потенциалов	57
§ 15. Коэффициент полезного действия циклического процесса. Теорема Карно	63
§ 16. Обобщение понятия «термодинамический потенциал». Универсальный алгоритм вывода термодинамических формул	68
ГЛАВА II. ТЕРМОХИМИЯ	71
§ 1. Тепловые эффекты химических реакций	71
§ 2. Закон Гесса	74
§ 3. Теплоты образования. Теплоты сгорания. Энергии связей	76
§ 4. Зависимость тепловых эффектов от температуры. Закон Кирхгофа	82
§ 5. Расчет тепловых эффектов по таблицам	85
ГЛАВА III. ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ	86
§ 1. Химическое равновесие как частный случай общей проблемы равновесия	86
§ 2. Термодинамический вывод закона действующих масс	87
§ 3. Уравнение изотермы химической реакции	94
§ 4. Влияние температуры на химическое равновесие. Уравнение изобары и изохоры реакции	97
§ 5. Тепловая теорема Нернста. Третье начало термодинамики. Абсолютные энтропии	100

ГЛАВА IV. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	107
§ 1. Общие понятия. Правило фаз	107
§ 2. Уравнение Клаузиуса — Клапейрона	109
§ 3. Однокомпонентные системы	110
§ 4. Двухкомпонентные системы	115
§ 5. Трехкомпонентные системы	124
ГЛАВА V. РАСТВОРЫ	125
§ 1. Введение	125
§ 2. Идеальные растворы. Закон Рауля	127
§ 3. Химический потенциал компонентов раствора	130
§ 4. Парциальные молярные величины	131
§ 5. Уравнения Гиббса — Дюгема — Маргулеса	134
§ 6. Бесконечно разбавленные растворы	135
§ 7. Химические потенциалы и стандартные состояния компонентов раствора	137
§ 8. Зависимость температуры кипения и давления пара бинарного раствора от его состава	140
§ 9. Перегонка растворов	143
§ 10. Взаимная растворимость компонентов. Насыщенные растворы	146
§ 11. Температура затвердевания и температура кипения растворов.	150
§ 12. Осмос. Осмотическое давление	152
§ 13. Распределение вещества между двумя сосуществующими фазами	155
§ 14. Экспериментальное определение активности компонентов.	156
ГЛАВА VI. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	157
§ 1. Теория электролитической диссоциации	157
§ 2. Сольватация (гидратация) ионов	161
§ 3. Электростатическая теория сильных электролитов Дебая — Гюккеля	164
§ 4. Электропроводность растворов электролитов	170
§ 5. Общая схема равновесий в растворах электролитов	178
§ 6. Протолитическая теория кислот и оснований	181
§ 7. Буферные смеси	184
ГЛАВА VII. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ	187
§ 1. Введение	187
§ 2. Поверхностные явления в дисперсных системах	188
§ 3. Поверхностное натяжение и природа вещества	189
§ 4. Термодинамика поверхностных явлений в однокомпонентных системах	191
§ 5. Равновесие фаз при искривленной поверхности раздела. Капиллярность	192
§ 6. Адгезия и когезия. Смачивание и растекание	196
§ 7. Растекание. Поверхностные пленки	199
§ 8. Поверхностное натяжение растворов	204
§ 9. Адсорбция. Уравнение адсорбции Гиббса	206
§ 10. Общий обзор сорбционных явлений. Адсорбция на границе раздела твердое тело — газ	209
§ 11. Природа адсорбционных взаимодействий	212
§ 12. Термическое уравнение адсорбции. Изотерма адсорбции	214
§ 13. Мономолекулярная адсорбция и изотерма Ленгмюра	216
§ 14. Дальнейшее развитие учения об изотерме адсорбции. Теория полимолекулярной адсорбции	220
§ 15. Потенциальная теория адсорбции и теория объемного заполнения микропор	223
§ 16. Капиллярная конденсация	226

§ 17. Адсорбция газовых смесей и жидких растворов	227
§ 18. Адсорбенты	230
§ 19. Хроматография	232
ГЛАВА VIII. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	233
§ 1. Предмет и метод химической кинетики. Основные понятия.	233
§ 2. Мера скорости реакции. Закон действия масс. Молекулярность и порядок реакций	235
§ 3. Простые реакции	238
§ 4. Определение порядка и константы скорости реакции	242
§ 5. Сложные реакции	243
§ 6. Кинетика реакций в газовом потоке	251
§ 7. Влияние температуры на скорость реакции	252
§ 8. Тепловой взрыв	255
§ 9. Теория бинарных соударений	255
§ 10. Бимолекулярные и мономолекулярные реакции	257
§ 11. Быстрые реакции. Теория Гиншельвуда	259
§ 12. Метод активированного комплекса (переходного состояния). Теория абсолютных скоростей реакций	260
§ 13. Кинетика реакций в растворах	266
§ 14. Фотохимические и цепные процессы	269
§ 15. Кинетика гетерогенных реакций	275
§ 16. Кинетика топохимических процессов	279
ГЛАВА IX. КАТАЛИЗ	284
§ 1. Общие закономерности	284
§ 2. Гомогенный катализ	287
§ 3. Микрогетерогенный катализ	291
§ 4. Гетерогенный катализ. Основные представления и закономерности	293
§ 5. Обзор теорий гетерогенного катализа	294
§ 6. Отравление и промотирование катализаторов	304
§ 7. Кинетика гетерогенного катализа	307
ГЛАВА X. ЭЛЕКТРОХИМИЯ	312
§ 1. Введение	312
§ 2. Термодинамика электрохимических систем	315
§ 3. Электродный потенциал	318
§ 4. Правила записи ЭДС и электродных потенциалов электрохимических систем	322
§ 5. Типы электродов	323
§ 6. Диффузионный и межжидкостный потенциалы	331
§ 7. Электрохимические системы с химической реакцией (химические цепи)	333
§ 8. Концентрационные цепи	336
§ 9. Измерение электродвижущей силы. Эталонные элементы и электроды сравнения	338
§ 10. Электрометрический метод определения pH	340
§ 11. Двойной электрический слой на границе между металлом и раствором электролита	342
§ 12. Электрохимическая кинетика	346
§ 13. Диффузионная кинетика	351
§ 14. Потенциал нулевого заряда	357
§ 15. Электролиз	358
§ 16. Электрокристаллизация металлов	362
§ 17. Анодное растворение металлов. Пассивность металлов	365
§ 18. Коррозия и защита металлов	370
§ 19. Химические источники электрической энергии	377

ЧАСТЬ ВТОРАЯ. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

ГЛАВА XI. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ. МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ	380
§ 1. Классификация коллоидных систем	380
§ 2. Краткие сведения об истории коллоидной химии	381
§ 3. Свойства коллоидных растворов	383
§ 4. Методы приготовления коллоидных растворов	385
ГЛАВА XII. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ	388
§ 1. Рассеяние света (опалесценция)	388
§ 2. Нефелометрия	391
§ 3. Ультрамикроскоп	392
§ 4. Электронный микроскоп	394
§ 5. Рентгенография и электронография	395
§ 6. Абсорбция (поглощение) света коллоидами и окраска коллоидных растворов	396
ГЛАВА XIII. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ	397
§ 1. Броуновское движение	397
§ 2. Кинетическая устойчивость дисперсных систем и седиментационное равновесие	401
§ 3. Осмотическое давление	404
§ 4. Равновесие Доннана	405
ГЛАВА XIV. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ	408
§ 1. Электроосмос и электрофорез	408
§ 2. Электрокинетический потенциал	410
§ 3. Строение коллоидных частиц	414
ГЛАВА XV. АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ И КОАГУЛЯЦИЯ	415
§ 1. Общие положения	415
§ 2. Теория устойчивости гидрофобных коллоидных растворов	415
§ 3. Влияние электролитов на коагуляцию	413
§ 4. Влияние температуры и глубокого диализа на коагуляцию. Коагуляция коллоидов коллоидами	422
§ 5. Защита коллоидов растворами ВМС	424
§ 6. Скорость коагуляции	425
ГЛАВА XVI. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.	426
§ 1. Общее понятие о реологии дисперсных систем	426
§ 2. Вязкость дисперсных и коллоидных систем	429
§ 3. Связнодисперсные системы	431
ГЛАВА XVII. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	435
§ 1. Строение высокомолекулярных соединений	435
§ 2. Общая характеристика растворов высокомолекулярных сое-	

динений	436
§ 3. Набухание и растворение ВМС	437
§ 4. Термодинамические свойства растворов высокомолекулярных соединений	439
§ 5. Вязкость растворов высокомолекулярных соединений	441
§ 6. Растворы полимерных электролитов. Изоэлектрическая точка	443

ГЛАВА XVIII. КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ С ТВЕРДОЙ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДОЙ 443

ГЛАВА XIX. ЭМУЛЬСИИ, СУСПЕНЗИИ, ПЕНЫ, АЭРОЗОЛИ 448

§ 1. Общая характеристика эмульсий	448
§ 2. Устойчивость эмульсий	449
§ 3. Разрушение и обращение эмульсий	451
§ 4. Пены	452
§ 5. Суспензии	455
§ 6. Аэрозоли	456



*Данил Петрович Добычин,
Лев Ильич Каданер,
Владимир Владимирович Серпинский и др.*

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Зав. редакцией *А. Н. Соколов*
Спец. редактор *В. В. Серпинский*
Редактор *Т. В. Литвиненко*
Младший редактор *Ж. Ю. Газаева*
Художник *В. В. Воронин*
Художественный редактор *В. А. Галкин*
Технический редактор *Л. М. Абрамова*
Корректор *Н. В. Бурдина*

ИБ № 8872

Сдано в набор 13.03.85. Подписано к печати 19.11.85. Формат 60×90¹/₁₆. Бум. типогр. № 2. Гарнитура школьная. Печать высокая. Усл. печ. л. 29,0. Усл. кр.-отт. 29,0. Уч.-изд. л. 31,78. Тираж 13000 экз. Заказ № 80.
Цена 1 р. 40 коп.


Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Государственного комитета РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 129846, Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Саратовский ордена Трудового Красного Знамени полиграфический комбинат Росглавполиграфпрома Государственного комитета РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Саратов, ул. Чернышевского, 69.



**Библиотека
бесплатных
учебников на
сайте:**

ussrvopros.ru

перейти  **к**
каталогу