

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

С. В. Ельцов, Н. А. Водолазкая

**ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ
ХИМИЯ**

Харьков 2005

УДК 541.8 + 541.18

Ельцов С. В., Водолазкая Н. А. Физическая и коллоидная химия: учебное пособие. Харьков, 2005. 239 с.

Учебное пособие по физической и коллоидной химии предназначено для студентов биологических, медицинских и других нехимических специальностей университетов. В нем изложены основы химической термодинамики, учение о химическом равновесии, физическая химия растворов, учение об электродвижущих силах и электропроводности растворов, химическая кинетика и катализ, а также основные вопросы физико-химии дисперсных систем, поверхностных явлений, адсорбционных процессов, электрических и оптических явлений в дисперсных системах, устойчивости коллоидных систем и структурообразовании в них.

Рецензенты:

Н. О. Мчедлов-Петросян, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина;

Т. Н. Святская, кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой химии Харьковского национального педагогического университета имени Г. С. Сковороды;

А. А. Киреев, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры процессов горения Академии гражданской защиты Украины.

Рекомендовано к изданию Ученым советом Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина (протокол №6 от 22 апреля 2005 г.).

© ХНУ имени В.Н.Каразина, 2005.

© Ельцов С.В., Водолазкая Н.А., 2005.

СОДЕРЖАНИЕ

<u>Введение</u>	7
-----------------------	---

ЧАСТЬ I. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<u>ГЛАВА 1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ</u>	10
<u>1.1. Основные понятия и определения химической термодинамики</u>	10
<u>1.2. Первый закон термодинамики</u>	16
<u>1.3. Термохимия</u>	18
<u>1.3.1. Тепловые эффекты</u>	18
<u>1.3.2. Закон Гесса</u>	20
<u>1.3.3. Теплоемкость</u>	23
<u>1.3.4. Зависимость теплового эффекта от температуры</u>	24
<u>1.4. Второй закон термодинамики</u>	25
<u>1.5. Энтропия</u>	27
<u>1.6. Фундаментальное уравнение Гиббса. Характеристические функции</u>	31
<u>1.7. Термодинамические потенциалы</u>	34
<u>1.8. Термодинамические потенциалы идеального газа</u>	36
<u>1.9. Уравнения Гиббса–Гельмгольца</u>	37
<u>1.10. Химический потенциал</u>	38
<u>1.11. Химическое равновесие. Закон действующих масс</u>	40
<u>1.12. Изотерма химической реакции. Химическое сродство</u>	44
<u>1.13. Зависимость константы химического равновесия от температуры</u>	45
<u>1.14. Принцип смещения равновесия Ле Шателье</u>	46
<u>1.15. Химическое равновесие в гетерогенных системах</u>	47
<u>1.16. Химическое равновесие в реальных системах</u>	48
<u>ГЛАВА 2. РАСТВОРЫ</u>	52
<u>2.1. Основные понятия химии растворов</u>	52
<u>2.2. Идеальные растворы. Законы Генри и Рауля</u>	54
<u>2.3. Парциально-молярные свойства компонентов раствора</u>	60
<u>2.4. Коллигативные свойства растворов</u>	61
<u>2.5. Реальные растворы. Активность компонентов раствора</u>	69
<u>2.6. Равновесие жидкость – пар. Законы Коновалова</u>	72
<u>2.7. Электролитическая диссоциация</u>	75
<u>2.8. Ионные равновесия в растворах электролитов</u>	77
<u>2.8.1. Диссоциация воды</u>	77
<u>2.8.2. Гидролиз. Произведение растворимости</u>	79
<u>2.8.3. Буферные растворы</u>	80
<u>2.8.4. Индикаторы. Колориметрический метод определения pH</u>	82
<u>2.9. Теория растворов сильных электролитов Дебая и Хюккеля</u>	84
<u>ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОХИМИЯ</u>	88
<u>3.1. Электропроводность растворов электролитов</u>	88
<u>3.1.1. Удельная и молярная электрические проводимости растворов</u>	88
<u>3.1.2. Зависимость электропроводности растворов от концентрации электролита</u>	93
<u>3.1.3. Кондуктометрическое титрование</u>	97
<u>3.2. Электрохимические элементы</u>	99

3.2.1. Основные понятия и определения	99
3.2.2. Электродные потенциалы	105
3.2.3. Основные типы электродов	106
3.2.4. Мембранное равновесие и мембранный потенциал	109
3.2.5. Ионоселективные мембранные электроды	112
3.2.6. Типы электрохимических цепей	115
3.2.7. Потенциометрия	118
ГЛАВА 4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	121
4.1. Основные понятия и определения химической кинетики	121
4.2. Необратимые реакции	124
4.3. Методы определения порядка реакции	127
4.4. Сложные реакции	128
4.4.1. Обратимые реакции	129
4.4.2. Параллельные реакции	129
4.4.3. Последовательные реакции	130
4.5. Зависимость скорости реакции от температуры	131
4.6. Теоретические представления химической кинетики	132
4.6.1. Теория активных соударений	132
4.6.2. Теория активированного комплекса	134
4.7. Кинетика гетерогенных процессов	136
4.8. Скорость растворения	138
4.9. Катализ	139
4.10. Ферментативный катализ	141

ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия – наука, лежащая на стыке химии и физики, изучает взаимосвязь химических и физических явлений. Химические реакции всегда сопровождаются разнообразными физическими изменениями: при протекании большинства из них происходит выделение или поглощение тепла; при работе гальванических элементов за счет химических реакций возникает электрический ток, под воздействием электрического тока в веществах могут происходить химические превращения; под действием света протекают относительно простые химические реакции, используемые в фотографии, а также сложные процессы фотосинтеза, многие химические процессы сопровождаются выделением света. Физическая химия использует фундаментальные законы физики и результаты физико-химических экспериментов для исследования свойств веществ, выявления закономерностей протекания химических реакций и взаимосвязи внешних воздействий на систему с происходящими в ней химическими изменениями.

Возникновение физической химии как раздела химической науки связывают с именем М. В. Ломоносова, который в 1751 г. прочитал студентам Московского университета ряд лекций по "основаниям физической химии". По его определению "физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях".

Впервые преподавание физической химии как учебной дисциплины начал в 1860 г. Н. Н. Бекетов, профессор Харьковского университета, усилиями которого в 1864 году на физико-математическом факультете университета был организован физико-химический разряд. По определению Бекетова физическая химия – это наука, которая занимается "соотношением физических и химических свойств... Хотя мы и различаем физические и химические свойства тел, тем не менее и те и другие суть выражение строения и свойств мельчайших частиц... В природе эти два условия существования материи, конечно, не разделены".

Первая кафедра физической химии была создана Вильгельмом Оствальдом в Лейпцигском университете в 1887 г., тогда же был основан и первый журнал по физической химии "Zeitschrift für Physikalische Chemie".

В конце XIX века физическая химия превратилась в бурно развивающийся раздел химической науки. Ее становление связано с именами М. Фарадея, Г. Гесса, Г. Гельмгольца, Р. Клаузиуса, Дж. У. Гиббса,

Д. И. Менделеева, Ф. Рауля, С. Аррениуса, Я. Г. Вант-Гоффа, В. Нернста, М. Планка, Я. Ван-дер-Ваальса и многих других.

Сегодня задачами физической химии являются: изучение и предсказание возможности и глубины протекания химических реакций, закономерностей их протекания во времени в зависимости от внешних условий и на основании данных о свойствах и строении молекул.

Важную роль в физической химии играют методы изучения и исследования химических систем. В первую очередь это экспериментальные методы химии и физики, используемые для исследования зависимости свойств веществ от их строения и изучения закономерностей протекания химических реакций. Теоретическое описание и осмысление экспериментальных данных основано на методах теоретической физики – термодинамическом, квантово-механическом, статистическом.

Разнообразие объектов и явлений, изучаемых в физической химии, привели к делению этой дисциплины на ряд больших разделов, некоторые из которых сейчас уже имеют самостоятельное научное значение и рассматриваются как отдельные учебные курсы.

Химическая термодинамика. В этом разделе изучается энергетика химических реакций, взаимные превращения различных видов энергии, а также законы химического и фазового равновесий.

Учение о растворах. Целью этого раздела является объяснение и предсказание свойств растворов на основании строения и свойств веществ, составляющих раствор.

Электрохимия. В этот раздел входят такие темы как электролиз, гальванические элементы, химические источники тока и электрохимическая коррозия. В них изучается взаимосвязь химических реакций и электрических явлений. Сюда также относят учение о свойствах растворов электролитов и вопросы электрохимической кинетики (кинетика и механизмы протекания электрохимических реакций).

Химическая кинетика и катализ. В этом разделе изучается зависимость скорости химических процессов от свойств реагирующих веществ и условий протекания реакций, а также их механизмы.

Строение вещества. Раздел о строении атомов, молекул, химической связи и агрегатных состояниях вещества. В настоящее время является самостоятельной учебной дисциплиной.

Коллоидная химия. Является физической химией дисперсных систем и поверхностных явлений. Изучает гетерогенные системы, в которых одна из фаз находится в сильно измельченном (диспергированном) состоянии в виде мельчайших твердых частиц, капелек жидкости или пузырьков газа. Своеобразие свойств этих систем обусловлено особыми свойствами

вещества, находящегося на поверхности раздела фаз. В настоящее время коллоидная химия является самостоятельной учебной дисциплиной.

Существуют и другие разделы физической химии, например, радиационная химия, физико-химия высокомолекулярных соединений, биотермодинамика и т.д.

Современная биология широко использует достижения физической химии. Процессы, протекающие в живых организмах, связаны с превращениями вещества и энергии, а именно это и составляет предмет физической химии. Один из основоположников физиологии, И. М. Сеченов, писал: "Физиолог – это физико-химик, имеющий дело с явлениями в живых организмах". Академику И. П. Павлову принадлежит следующее высказывание: "... клетка в некотором отношении похожа на физико-химическую лабораторию. Понятно, что там надо ждать и всех тех явлений, которые бывают при физико-химических процессах". В качестве иллюстрации этих слов можно привести ряд актуальных проблем биологии, решение которых основывается на применении физической химии: термодинамика биопроцессов, осмотические явления и мембранные равновесия, кинетика биологических реакций, ферментативный катализ и т.д.

Данное учебное пособие предназначено для студентов биологических, медицинских и других нехимических специальностей университетов. В нем изложены основы химической термодинамики, учение о химическом равновесии, физическая химия растворов, учение об электродвижущих силах и электропроводности растворов, химическая кинетика и катализ, а также основные вопросы физико-химии дисперсных систем, поверхностных явлений, адсорбционных процессов, электрических и оптических явлений в дисперсных системах, устойчивости коллоидных систем и структурообразовании в них.

ЧАСТЬ I. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ГЛАВА 1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Исторически термодинамика возникла при изучении тепловых машин. В дальнейшем, когда выяснилось, что ее основные положения имеют общее значение, она стала самостоятельным разделом физики, в котором изучаются взаимные превращения теплоты, работы и других видов энергии. Термин "термодинамика" впервые был введен В. Томсоном в 1854 г. Современную термодинамику можно определить как научную дисциплину, изучающую:

- переходы энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой;
- энергетические эффекты, сопровождающие различные физические или химические процессы, их зависимость от условий протекания процессов;
- возможность, направление и пределы протекания изучаемого процесса в зависимости от внешних условий.

В химической термодинамике применяется термодинамический метод для описания химических процессов. В задачи химической термодинамики входят:

- составление тепловых (энергетических) балансов процессов;
- определение условий и глубины самопроизвольного протекания процесса;
- расчет химических и фазовых равновесий;
- определение условий для оптимального проведения физико-химического процесса.

Термодинамика рассматривает процессы вне зависимости их от времени, то есть вопросы скорости протекания процесса в ней не затрагиваются.

Объектом изучения в термодинамике является *термодинамическая система* – тело или группа тел, выделенные для рассмотрения и отделенные физической или мысленной границей раздела от других тел, которые образуют *внешнюю среду*. В зависимости от вида взаимодействия системы с внешней средой различают системы:

- *изолированные* – не обменивающиеся со внешней средой ни веществом, ни энергией;

– *закрытые* – обменивающиеся со внешней средой энергией без обмена веществом;

– *открытые* – системы без ограничений на взаимодействия со внешней средой.

Также различают системы *гомогенные* – не имеющие поверхностей раздела, внутри которых термодинамические свойства системы одинаковы (*однородная система*) или изменяются по одному и тому же закону (*неоднородная система*) и системы *гетерогенные* – состоящие из нескольких частей с различными свойствами, которые отделены друг от друга физическими поверхностями раздела.

Совокупность всех гомогенных частей системы с одинаковым составом и свойствами и ограниченных от других частей поверхностями раздела называют *фазой*.

Состояние системы определяется совокупностью ее физических и химических свойств. Различают свойства *экстенсивные* – пропорциональные массе системы (вес, объем, энергия и т.д.) и *интенсивные* – численно не зависящие от массы системы (температура, давление, концентрация, удельные и молярные величины). Интенсивные свойства часто называют *обобщенными силами*, а экстенсивные – *обобщенными координатами*. Так как интенсивные величины не зависят от количества вещества, их используют для описания состояния системы, в этом случае они являются *термодинамическими параметрами состояния*. Свойства системы связаны между собой строго определенным образом. Из опыта известно, что для однозначного описания состояния системы необходимо знать лишь некоторое число термодинамических параметров – так называемых *независимых* термодинамических параметров, а остальные свойства системы можно рассматривать как функции независимых параметров. В качестве независимых термодинамических параметров чаще всего выбирают те, которые поддаются непосредственному измерению, например, температура, давление, объем, концентрация и т.д. Важнейшим термодинамическим параметром является *температура*, которая определяется кинетической энергией теплового движения молекул вещества. Также ее можно рассматривать как движущую силу теплопереноса. Измерение температуры основано на допущении, что два тела, находящиеся в соприкосновении, в конце концов приходят к термическому равновесию и будут иметь одинаковую температуру. В термодинамике используют абсолютную шкалу температур. Значения температуры, выраженные в этой шкале, обозначают символом T , в шкале Цельсия – t . *Давление* газа определяется столкновением его молекул со стенками сосуда, содержащего газ и равно силе, действующей на единицу площади поверхности. Обозначают символом p . В качестве термодинамического параметра используют удель-

ный (объем единицы массы) или молярный (объем одного моля вещества) объемы. Обозначают объем символом V . При изучении газов также используют парциальные объем и давление. *Парциальным давлением* компонента газовой смеси называют давление, которое оказывал бы данный компонент, если бы он занимал весь объем системы. *Парциальным объемом* компонента называют объем, который занимал бы компонент, если бы его давление равнялось общему давлению газовой смеси.

Математические уравнения, связывающие между собой параметры состояния, называются *уравнениями состояния*. В общем случае уравнение состояния можно записать в виде

$$f(p, V, T, c, \dots) = 0,$$

где f – некоторая математическая функция от термодинамических параметров.

Наиболее простой для описания термодинамической системой является *идеальный газ*. Под идеальным газом понимают такую газовую систему, в которой молекулы находятся на расстояниях, значительно превышающих их размеры, взаимодействие между молекулами отсутствует и их столкновения являются упругими. Состояние такой системы характеризуется лишь тремя параметрами (объем, температура, давление) состояния и описывается наиболее простым уравнением

$$pV = nRT,$$

которое известно как уравнение Менделеева–Клапейрона. При досточном разрежении и низких температурах свойства *реальных газов* приближаются к свойствам идеальных.

Термодинамические параметры состояния системы характеризуют лишь то состояние, в котором система находится в данный момент, и не зависят от того, каким образом система перешла в это состояние. Отсюда следует, что изменение термодинамических параметров при переходе из одного состояния в другое определяется лишь начальным и конечным состояниями системы. Из математики известно, что приращение величины, обладающей таким свойством, является полным дифференциалом. Таким образом, дифференциал любого термодинамического параметра является полным. Если приращение какой-либо термодинамической величины X , является полным дифференциалом, то в дальнейшем мы будем обозначать его символом dX , если не является, то δX . Если приращение какого-либо термодинамического параметра является полным дифференциалом, то этот параметр называют *функцией состояния*.

Важнейшее понятие термодинамики – *термодинамическое равновесие*. При отсутствии или постоянстве внешних воздействий на систему с течением времени она переходит в равновесное состояние. Выведенная

из равновесия каким-либо воздействием система в течение определенного времени вновь приходит к состоянию равновесия. Это довольно очевидное положение часто называют постулатом о термодинамическом равновесии. Состояние равновесия системы характеризуется постоянством ее свойств во времени и отсутствием потоков вещества или энергии внутри системы. От состояния равновесия следует отличать *стационарное состояние*, возникающее при постоянстве внешнего воздействия на систему, приводящего к существованию в системе потоков вещества или энергии. В такой системе термодинамические параметры не изменяются во времени, однако ее состояние является неравновесным. В классической термодинамике изучаются только равновесные системы, стационарные системы рассматриваются термодинамикой необратимых процессов.

Математическое описание состояния термодинамической системы и протекающих в ней изменений проводится на основе двух законов – первого и второго начал термодинамики, которые принимаются априорно верными без дополнительных обоснований, то есть являются постулатами, не выводимыми из других законов, а обоснованными и подтверждаемыми многовековой практикой человечества. Первый закон термодинамики, является применением закона сохранения энергии к термодинамическим процессам; второй закон термодинамики, указывает на направление протекания самопроизвольных процессов в изолированной системе.

Кроме двух этих законов, или начал, для построения теории в термодинамике используют также еще ряд допущений. Прежде всего это постулат о существовании температуры или нулевой закон термодинамики. Свое второе название этот постулат приобрел потому, что вопрос об особых свойствах температуры возник в связи с обоснованием второго начала термодинамики уже после того, когда оба начала термодинамики были сформулированы и широко использовались. Между тем логически он им предшествует. Согласно этому постулату, две системы, находящиеся в тепловом равновесии с третьей системой, находятся в тепловом равновесии друг с другом. Так как в физике условием равновесия является равенство некоторых сил (интенсивных параметров), то этот постулат предполагает существование особого параметра, характеризующего состояние теплового равновесия, называемого температурой, поэтому иногда его и называют постулатом о существовании температуры. Другим важным априорным положением термодинамики является постулат Планка об абсолютном значении энтропии, или третий закон термодинамики, который задает точку отсчета для неизмеряемого экспериментально термодинамического параметра *энтропии*. И наконец, описание свойств изучаемой термодинамической системы оказывается возможным в связи с постулатом, согласно которому все свойства системы являются однознач-

ной функцией внешних параметров, температуры и состава системы. Эти постулаты представляются достаточно очевидными утверждениями, однако они необходимы для построения строгого математического аппарата термодинамики.

Если при изучении термодинамической системы рассматриваются отдельные молекулы вещества, то для описания состояния системы необходимо определить положение, скорость и направление движения каждой из них. Этот метод используется, например, в статистической механике. Такое описание состояния системы является "микроскопическим", а состояние – "микросостоянием". Если же для описания состояния системы используются свойства, определяемые действием совокупности молекул, например, температура, давление, объем и т.д., не рассматривая поведение отдельных молекул, то речь идет о "макросостоянии". В классической термодинамике используется именно "макросостояние", характеризующееся параметрами, которые определяются экспериментально.

Энергию можно определить как меру способности системы совершать работу во внешней среде. Различают *кинетическую* энергию системы, связанную с движением системы в пространстве и *потенциальную* энергию положения системы относительно других систем или взаимодействия частей рассматриваемой системы между собой. Особым видом энергии в термодинамике является *внутренняя энергия*, к которой относят сумму всех видов энергии системы (энергии поступательного, вращательного и колебательного движения атомов и молекул, энергии ядер, электронов, межмолекулярных взаимодействий и т.д.) за исключением кинетической энергии системы в целом и потенциальной энергии положения. Внутреннюю энергию обозначают символом U . Внутренняя энергия является экстенсивной величиной, поэтому в дальнейшем, если это особо не оговорено, мы будем использовать молярную внутреннюю энергию, имеющую размерность Дж/моль. Абсолютное значение внутренней энергии не может быть определено экспериментально, поэтому в термодинамических расчетах используют изменение внутренней энергии, сопровождающее изучаемый процесс.

Работа. В термодинамике под работой понимают энергию, затрачиваемую системой на преодоление действия внешних сил (либо передаваемую другим системам путем направленного действия сил). Положительной считается работа, производимая системой над внешней средой, работа же, производимая внешними силами над системой является отрицательной. Работу обозначают символом A . Бесконечно малое значение работы может быть рассчитано как произведение обобщенной силы (P), действующей на систему, на изменение соответствующей ей обобщенной координаты (x):

$$\delta A = P dx,$$

например, работа расширения, совершаемая против сил внешнего давления или механическая работа $\delta A_{i \rightarrow \infty} = p dV$, электрическая по перемещению заряда $\delta A_{y \rightarrow \infty} = \varphi dq$, химическая, совершаемая при изменении количества вещества $\delta A_{\partial \rightarrow i} = \mu dn$, работа образования поверхности, совершаемая против сил поверхностного натяжения $\delta A_{i \rightarrow a} = \sigma ds$; здесь φ – потенциал, q – заряд, μ – химический потенциал, n – количество вещества, σ – поверхностное натяжение, s – площадь поверхности.

Теплота. В термодинамике под теплотой понимают энергию, передаваемую от одной системы к другой путем излучения или посредством теплопередачи, то есть при столкновении молекул вещества, находящихся в хаотическом тепловом движении. Теплота, подводимая к системе, считается положительной, отдаваемая системой – отрицательной. Обозначают символом Q .

Можно сказать, что работа – упорядоченная форма передачи энергии (на макроуровне), теплота – неупорядоченная (на микроуровне). И теплота и работа зависят от пути перехода системы из одного состояния в другое, поэтому обе величины не являются термодинамическими параметрами состояния системы, о них можно говорить только тогда, когда система взаимодействует со внешней средой.

Любое внешнее воздействие на систему приводит к протеканию *термодинамического процесса*. Если на систему, находящуюся в равновесии, производится бесконечно малое воздействие, то система переходит в новое положение равновесия через ряд состояний, бесконечно мало отличающихся от равновесного. Такой процесс называется *равновесным*. Он протекает бесконечно медленно и характеризуется отсутствием потерь энергии. Поэтому работа, которую можно получить в результате перехода системы из одного состояния в другое, будет наибольшей для равновесно протекающего процесса. Процессы, протекающие под действием конечных (достаточно больших) значений сил, являются *неравновесными*. Работа неравновесного процесса всегда меньше работы равновесного процесса, протекающего между одними и теми же начальным и конечным состояниями. Несмотря на то, что в реальных условиях протекают только неравновесные процессы, использование понятия равновесного процесса в термодинамике является целесообразным, так как его можно рассматривать как предельный случай реального процесса. Кроме того, только при равновесном процессе термодинамические параметры имеют однозначный смысл и одинаковое значение для всех частей системы.

Обратимым является равновесный процесс, если при проведении его в обратном направлении система переходит в начальное состояние и во

внешней среде не остается никаких изменений. *К необратимым* процессам относят все неравновесные процессы, а также некоторые равновесные. При проведении неравновесного процесса в обратном направлении во внешней среде всегда остаются изменения.

Существуют также *самопроизвольные* и *несамопроизвольные* процессы. Первые протекают при отсутствии затрат энергии из окружающей среды, последним для протекания требуется внешнее воздействие.

Наиболее простыми для описания являются такие процессы, при протекании которых некоторые параметры состояния не изменяются. Постоянство одного из параметров обозначают добавлением приставки *изо-*, например, изотермический процесс протекает при $T = const$, изобарический – при $p = const$, изохорический – при $V = const$. Для упрощения расчетов путь перехода системы из одного состояния в другое часто можно разбить на отдельные участки, на которых изменяется только один из параметров состояния, а другие остаются неизменными.

1.2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Важным этапом в развитии естественных наук явилось установление закона сохранения и превращения энергии, который гласит, что *в изолированной системе сумма всех видов энергии постоянна, разные виды энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных соотношениях*, то есть при взаимопревращениях энергия не теряется и не создается вновь. Этот закон был почти одновременно сформулирован Дж. П. Джоулем (1840), Р. Майером (1842) и Г. Гельмгольцем (1847).

Первый закон термодинамики является частным случаем закона сохранения энергии в применении к тепловым процессам (то есть процессам, связанным с выделением, поглощением или преобразованием теплоты). Он является постулатом, который не может быть выведен из общих законов, а его справедливость подтверждается совпадением результатов экспериментов с выводами, вытекающими из него.

- Существует несколько формулировок первого закона термодинамики
- *тепло, сообщаемое системе, расходуется на совершение работы и приращение внутренней энергии;*
 - *внутренняя энергия изолированной системы остается постоянной, несмотря на протекающие в ней процессы;*
 - *невозможно построить вечный двигатель первого рода, то есть такую машину, которая производила бы работу без затрат энергии извне.*

Математической записью 1-го закона термодинамики в дифференциальной и интегральной формах являются уравнения

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (1.1)$$

$$Q = \Delta U + A. \quad (1.2)$$

Такая форма записи показывает, что внутренняя энергия является функцией состояния системы и ее приращение является полным дифференциалом, а теплота и работа являются характеристикой процесса (функциями перехода) и зависят от его пути. Это означает, что состояние системы характеризуется определенным значением внутренней энергии, а о работе или теплоте можно говорить только при взаимодействии системы с окружающей средой.

В качестве иллюстрации применения первого закона термодинамики к изучению физико-химических процессов, рассмотрим процессы, протекающие в идеальном газе, который является удобной моделью, поскольку представляет собой термодинамическую систему, для которой известно точное уравнение состояния. Если на идеальный газ действует только внешнее давление, а влиянием других сил можно пренебречь, то уравнение (1.1) преобразуется к виду:

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (1.3)$$

При *изобарном* протекании процесса интегрирование этого выражения дает:

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (1.4)$$

где $H = U + pV$ – функция состояния системы, называемая *энтальпией*.

Если процесс протекает при постоянном объеме (*изохорный* процесс), то работа расширения газом не производится и вся подводимая к системе теплота идет на увеличение его внутренней энергии, поэтому

$$\delta Q_V = dU, \quad (1.5)$$

или в интегральной форме

$$Q_V = \Delta U, \quad (1.6)$$

Таким образом, при изобарном или изохорном сжатии или расширении газа теплота процесса равна изменению функций состояния.

При *изотермическом* процессе изменение внутренней энергии идеального газа равно нулю, так как его молекулы не взаимодействуют друг с другом, и изменение объема или давления газа не оказывает влияния на его общую энергию.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0 \text{ и } dU_T = 0. \quad (1.7)$$

Соотношения (1.7), выражают *закон Джоуля* (1843), в соответствии с которым при изотермическом подведении теплоты к идеальному газу, вся она идет на совершение работы расширения, определяемой уравнением

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (1.8)$$

Очевидно, что для идеального газа в изотермическом процессе из постоянства внутренней энергии следует и постоянство его энтальпии:

$$\Delta H_T = \Delta(U + pV)_T = \Delta U_T + (p_2 V_2 - p_1 V_1)_T = 0. \quad (1.9)$$

При *адиабатическом* процессе, протекающем без теплообмена с окружающей средой, $Q = 0$, и работа расширения совершается за счет убыли внутренней энергии

$$A = -\Delta U. \quad (1.10)$$

1.3. ТЕРМОХИМИЯ

1.3.1. Тепловые эффекты

При протекании химических реакций происходит глубокое изменение системы взаимодействующих веществ, которое сопровождается выделением или поглощением энергии, чаще всего тепловой. Изучение тепловых эффектов химических реакций позволяет предвидеть характер протекания химических процессов и управлять ими, меняя определенным образом внешние условия. Реакции, протекающие с выделением теплоты называют *экзотермическими*, с поглощением – *эндотермическими*. Изучение тепловых эффектов химических процессов позволяет прогнозировать и управлять их протеканием. *Тепловым эффектом* химической реакции называется теплота, выделяемая или поглощаемая системой в ходе реакции при отсутствии всех видов работы, кроме работы расширения и при условии равенства температуры исходных веществ и продуктов реакции, а также проведения процесса при постоянстве объема или давления в системе. Тепловой эффект приводят к количеству реагирующего вещества, равному одному моль.

Термохимия – раздел термодинамики, предметом изучения которого являются тепловые эффекты физико-химических процессов. Термохимические расчеты выполняются с помощью термохимических уравнений, которые представляют собой уравнения химических реакций, дополненные сведениями о состоянии реагентов и продуктов реакции, а также с указанием условий протекания процесса и величины теплового эффекта, которая записывается справа от уравнения.

Из уравнений (1.4) и (1.6) следует, что тепловой эффект при изобарном протекании процесса равен изменению энтальпии, а при изохорном протекании – изменению внутренней энергии системы, то есть определяется изменением функций состояния системы. Понятно, что в этих усло-

виях тепловой эффект процесса приобретает свойства полного дифференциала и его значение не зависит от пути процесса. Это можно записать следующим образом

$$\delta Q_V = dU, \quad \delta Q_p = dH \quad \text{и} \quad Q_V = \Delta U, \quad Q_p = \Delta H. \quad (1.11)$$

В соответствии с тем, что в термодинамике положительной считается теплота, поглощаемая системой, то для экзотермических реакций $Q < 0$, $\Delta H < 0$ и $\Delta U < 0$, а для эндотермических – $Q > 0$, $\Delta H > 0$ и $\Delta U > 0$. Иногда на практике используют так называемую термохимическую систему знаков, в которой теплота, выделяемая системой, считается положительной, а поглощаемая – отрицательной. В дальнейшем мы будем использовать только термодинамическую систему знаков.

В химической практике чаще встречаются процессы, протекающие при постоянном давлении, чем при постоянном объеме. Связь изобарного и изохорного тепловых эффектов описывается уравнением

$$Q_p - Q_V = \Delta U_p - \Delta U_V + p\Delta V.$$

Для реакций, протекающих между веществами, находящимися в конденсированном состоянии $\Delta U_V \approx \Delta U_p$ и $\Delta V = 0$, поэтому для них $Q_p = Q_V$.

Для идеальных газов при постоянной температуре в соответствии с законом Джоуля ΔU_p и ΔU_V равны нулю, поэтому

$$Q_p - Q_V = p\Delta V,$$

а с учетом уравнения Менделеева-Клапейрона имеем

$$Q_p - Q_V = p\Delta V = \Delta n_g RT, \quad (1.12)$$

где Δn_g – изменение числа моль газообразных веществ в результате протекания реакции. Из уравнения (1.12) следует, что если при протекании химической реакции количество газообразных веществ не изменяется, то изобарный и изохорный тепловые эффекты равны между собой.

Так как внутренняя энергия веществ является функцией температуры, давления и некоторых других параметров, то и тепловые эффекты зависят от температуры и давления. Поэтому при записи теплового эффекта указывают значение соответствующих параметров. Например, ΔH_{298} – тепловой эффект при температуре 298 К. Тепловой эффект, определенный при давлении, равном одной атмосфере, называют стандартным тепловым эффектом и обозначают при помощи верхнего индекса "°", например, ΔH_{298}° – тепловой эффект, соответствующий условиям $T = 298.15$ К и $p = 1.013 \cdot 10^5$ Па (1 атм).

1.3.2. Закон Гесса

Положение о независимости теплового эффекта от пути реакции было экспериментально установлено в 1840 г. Г. И. Гессом и носит название *закона Гесса*:

Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути процесса и его промежуточных стадий, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы.

Если исследуемую реакцию можно представить как линейную комбинацию других реакций с ранее определенными тепловыми эффектами, то закон Гесса позволяет рассчитывать неизвестные тепловые эффекты. Чаще всего для этих целей используют теплоты сгорания и теплоты образования веществ, так как эти характеристики в большинстве случаев экспериментально определяются довольно легко. Термохимические уравнения можно умножать или делить на постоянный множитель, их можно складывать и вычитать, если их тепловые эффекты относятся к одинаковым условиям.

Теплотой образования называется тепловой эффект образования сложного вещества из простых веществ, для которых теплоты образования приняты равными нулю. В дальнейшем эту величину будем обозначать $\Delta H^{\text{образ}}$.

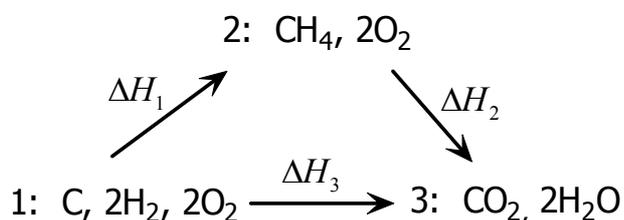
Теплотой сгорания называется тепловой эффект окисления вещества в атмосфере кислорода с образованием высших оксидов. Иногда среди продуктов сгорания могут быть N_2 , HCl и некоторые другие вещества, это специально оговаривается при описании реакции. В дальнейшем теплоты сгорания будем обозначать $\Delta H^{\text{сгор}}$.

Тепловой эффект при растворении твердых тел определяется соотношением энергии, затрачиваемой на разрушение кристаллической решетки вещества, и энергии, выделяющейся при взаимодействии молекул и ионов с растворителем. Поскольку тепловой эффект при растворении зависит от концентрации раствора, то при термохимическом исследовании растворов используют несколько величин, описывающих процесс. *Интегральной теплотой растворения* называют изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества в некотором количестве растворителя. Часто эту величину называют просто *теплотой растворения*. Особый интерес представляет *первая интегральная теплота растворения* – изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества с образованием бесконечно разбавленного раствора – и *полная интегральная теплота растворения* – изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества с образованием насыщенного раствора. Тепловой эффект растворения 1 моль вещества в бесконечно большом количестве раствора называют *дифференциальной теплотой растворения*. Очевидно, что дифференциальная теплота рас-

творения в чистом растворителе совпадает с первой интегральной теплотой растворения. Экспериментальному определению легко поддаются лишь интегральные (кроме первой), *промежуточные теплоты растворения* – энтальпии растворения 1 моль вещества в растворе, который уже содержит данное вещество, и *теплоты разбавления*. Первую и полную интегральные, а также дифференциальные теплоты растворения находят путем соответствующей обработки экспериментальных данных.

Экспериментальное определение тепловых эффектов проводят в калориметрах, представляющих собой термически изолированный от окружающей среды сосуд, в который помещаются реагенты, и затем проводят изучаемый процесс. Количество теплоты, выделяющееся в ходе реакции, определяется по изменению температуры, точное измерение которой производится при помощи термометра Бекмана, термопар, термисторов и прочих высокоточных регистрирующих устройств. Для расчета теплового эффекта из изменений температуры, необходимо знание *постоянной калориметра* – величины, численно равной количеству теплоты, необходимому для нагревания калориметра с реагентами на один градус. По своему физическому смыслу постоянная калориметра равна его удельной теплоемкости. Постоянную калориметра определяют, проводя в калориметре реакцию с известным тепловым эффектом, например, реакцию нейтрализации или реакцию сгорания бензойной кислоты. Большой точности достигают, помещая в калориметр электрический нагреватель, к которому при калибровке подводят известное количество электричества. Постоянную калориметра в этом случае находят как отношение количества полученной калориметром теплоты (её рассчитывают по закону Джоуля–Ленца) к изменению температуры, происходящему вследствие работы нагревателя.

Для иллюстрации применения закона Гесса при расчетах тепловых эффектов рассмотрим следующую схему:



Из состояния 1 (простые вещества) в состояние 3 (углекислый газ и вода) система может перейти двумя путями: либо через промежуточное состояние 2 с образованием метана и его последующим сгоранием, либо же непосредственным окислением углерода и водорода до воды и углекислого газа. Из закона Гесса следует, что

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad \text{или} \quad \Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2.$$

Так как тепловые эффекты $\Delta H_3 = \Delta H_C^{\tilde{n}\tilde{a}\tilde{i}\tilde{\delta}} + 2\Delta H_{H_2}^{\tilde{n}\tilde{a}\tilde{i}\tilde{\delta}}$ и $\Delta H_2 = \Delta H_{CH_4}^{\tilde{n}\tilde{a}\tilde{i}\tilde{\delta}}$, то, рассматривая реакцию образования метана, как реакцию с неизвестным значением теплового эффекта, можно записать

$$\Delta H_1 = \Delta H_C^{\tilde{n}\tilde{a}\tilde{i}\tilde{\delta}} + 2\Delta H_{H_2}^{\tilde{n}\tilde{a}\tilde{i}\tilde{\delta}} - \Delta H_{CH_4}^{\tilde{n}\tilde{a}\tilde{i}\tilde{\delta}},$$

или в общем случае с учетом стехиометрических коэффициентов

$$\Delta H_{\delta\tilde{a}\tilde{a}\tilde{e}\tilde{o}\tilde{e}\tilde{e}} = \sum v_i \Delta H_{i,\tilde{e}\tilde{n}\tilde{o}\tilde{i}\tilde{a}\tilde{i}\tilde{u}\tilde{\delta}\tilde{a}-\tilde{a}}^{\tilde{n}\tilde{a}\tilde{i}\tilde{\delta}} - \sum v_j \Delta H_{j,\tilde{i}\tilde{\delta}\tilde{i}\tilde{a}\tilde{o}\tilde{e}\tilde{o}\tilde{i}\tilde{a}\tilde{\delta}-\tilde{o}\tilde{e}\tilde{e}}^{\tilde{n}\tilde{a}\tilde{i}\tilde{\delta}}, \quad (1.13)$$

где v_i и v_j – стехиометрические коэффициенты исходных веществ и продуктов реакции.

Таким образом, *тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов.*

В тоже время время в качестве реакции с неизвестным значением теплового эффекта можно рассматривать реакцию сгорания метана, тогда представляя $\Delta H_3 = \Delta H_{CO_2}^{\hat{i}\hat{a}\hat{\delta}\hat{\zeta}} + 2\Delta H_{H_2O}^{\hat{i}\hat{a}\hat{\delta}\hat{\zeta}}$ и $\Delta H_1 = \Delta H_{CH_4}^{\hat{i}\hat{a}\hat{\delta}\hat{\zeta}}$ из закона Гесса получим

$$\Delta H_2 = \Delta H_3 - \Delta H_1$$

и

$$\Delta H_2 = \Delta H_{CO_2}^{\hat{i}\hat{a}\hat{\delta}\hat{\zeta}} + 2\Delta H_{H_2O}^{\hat{i}\hat{a}\hat{\delta}\hat{\zeta}} - \Delta H_{CH_4}^{\hat{i}\hat{a}\hat{\delta}\hat{\zeta}},$$

или в общем случае с учетом стехиометрических коэффициентов

$$\Delta H_{\delta\tilde{a}\tilde{a}\tilde{e}\tilde{o}\tilde{e}\tilde{e}} = \sum v_j \Delta H_{j,\tilde{i}\tilde{\delta}\tilde{i}\tilde{a}\tilde{o}\tilde{e}\tilde{o}\tilde{i}\tilde{a}\tilde{\delta}-\tilde{o}\tilde{e}\tilde{e}}^{\hat{i}\hat{a}\hat{\delta}\hat{\zeta}} - \sum v_i \Delta H_{i,\tilde{e}\tilde{n}\tilde{o}\tilde{i}\tilde{a}\tilde{i}\tilde{u}\tilde{\delta}\tilde{a}-\tilde{a}}^{\hat{i}\hat{a}\hat{\delta}\hat{\zeta}}, \quad (1.14)$$

то есть *тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.*

Это следствие из закона Гесса можно наглядно представить себе следующим образом: любая реакция может быть схематически рассмотрена как состоящая из двух стадий, 1-ая – разложение исходных веществ на простые, при этом система получает теплоту в количестве, равном

$\sum v_i \Delta H_{i,\tilde{e}\tilde{n}\tilde{o}\tilde{i}\tilde{a}\tilde{i}\tilde{u}\tilde{\delta}\tilde{a}-\tilde{a}}^{\hat{i}\hat{a}\hat{\delta}\hat{\zeta}}$, 2-ая стадия – образование продуктов реакции из

простых веществ, при этом выделяется теплота $\sum v_j \Delta H_{j,\tilde{i}\tilde{\delta}\tilde{i}\tilde{a}\tilde{o}\tilde{e}\tilde{o}\tilde{i}\tilde{a}\tilde{\delta}-\tilde{o}\tilde{e}\tilde{e}}^{\hat{i}\hat{a}\hat{\delta}\hat{\zeta}}$.

В соответствии с законом Гесса суммарный тепловой эффект будет равен разности поглощенной и выделенной системой теплоты.

Рассмотрим практический пример использования закономерностей, описываемых уравнениями (1.13) и (1.14), которые обычно называют *следствиями из закона Гесса*. Процесс перехода графита в алмаз практически осуществим с большими сложностями. Поэтому тепловой эффект

такого превращения экспериментально определить нельзя. Однако теплоты сгорания обеих модификаций углерода легко получают сжиганием веществ в калориметрической бомбе.



$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -393.42 + 395.30 = 1.88 \text{ кДж/моль.}$$

1.3.3. Теплоемкость

Теплоемкость равна количеству теплоты, необходимому для нагревания тела на 1 градус. Рассчитывают ее как отношение количества теплоты, сообщенной телу, к наблюдаемому при этом повышению температуры. Обозначают теплоемкость символом C . В дальнейшем мы будем использовать только молярную теплоемкость, соответствующую нагреванию 1 моль вещества. Теплоемкость зависит от температуры, поэтому различают *среднюю теплоемкость* для данного интервала температур и *истинную теплоемкость* при данной температуре.

Так как теплота зависит от пути процесса, то и величина теплоемкости тела будет меняться при изменении условий проведения процесса. На практике используют изобарную (C_p) и изохорную (C_V) теплоемкости, которые определяются уравнениями

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \quad \text{и} \quad C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V, \quad (1.15)$$

то есть теплоемкость равна производной энтальпии или внутренней энергии системы по температуре.

На основе уравнения состояния несложно показать, что для идеального газа справедливо уравнение

$$C_p = C_V + R. \quad (1.16)$$

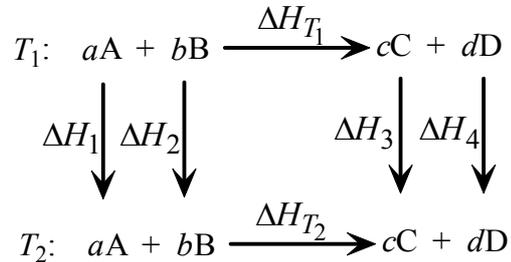
Кинетическая теория дает для одноатомного идеального газа $C_V = 3/2 \cdot R$, для двухатомного $C_V = 5/2 \cdot R$.

Уравнение (1.15) позволяет записать, что $\Delta U = C_V \Delta T$, а так как для 1 моля газа по уравнению Менделеева–Клапейрона $\Delta T = (p_2 V_2 - p_1 V_1) / R$, то уравнение (1.10) для расчета работы расширения при адиабатном процессе можно преобразовать к виду

$$A = -C_V \Delta T = \frac{C_V}{R} (p_1 V_1 - p_2 V_2). \quad (1.17)$$

1.3.4. Зависимость теплового эффекта от температуры

Тепловой эффект химической реакции зависит от температуры. Зависимость теплового эффекта от температуры может быть найдена из рассмотрения следующей схемы протекания реакции



Согласно этой схеме, переход из начального состояния (вещества А и В при температуре T_1) в конечное (вещества С и D при температуре T_2) может быть осуществлен двумя путями: 1) протекание химического превращения веществ А и В в продукты реакции при $T = T_1$ с последующим охлаждением или нагреванием продуктов до $T = T_2$; 2) перевод реагентов до $T = T_2$ и химическое превращение при этой температуре.

Согласно закону Гесса,

$$\Delta H_{T_1} + \Delta H_3 + \Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{T_2}$$

или

$$\Delta H_{T_1} + cC_{p,C}(T_2 - T_1) + dC_{p,D}(T_2 - T_1) = aC_{p,A}(T_2 - T_1) + bC_{p,B}(T_2 - T_1) + \Delta H_{T_2},$$

откуда

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + (cC_{p,C} + dC_{p,D} - aC_{p,A} - bC_{p,B})(T_2 - T_1) = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p \Delta T, \quad (1.18)$$

где ΔC_p – изменение теплоемкости системы, происходящее в результате протекания реакции.

Уравнение (1.18) является интегральной формой *уравнения Кирхгоффа*, связывающего тепловые эффекты при разных температурах. В более общем виде, с учетом зависимости теплоемкостей от температуры, его можно записать следующим образом

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT. \quad (1.19)$$

Дифференциальную форму уравнения Кирхгоффа можно получить дифференцированием уравнения (1.18):

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p. \quad (1.20)$$

Аналогично, можно показать, что справедливы следующие соотношения для изохорных тепловых эффектов:

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V dT \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V = \Delta C_V. \quad (1.21)$$

В химической практике термохимические расчеты используются для определения теплот и констант равновесия реакций, расчетов энергий химических связей в сложных соединениях.

В биологии на основе термохимических уравнений рассчитывают энергетический баланс, например, человеческого организма, учитывающий расход энергии на мышечную, нервную и умственную деятельность, поддержание постоянной температуры тела, позволяющий определить необходимое поступление питательных веществ с пищей для компенсации этих затрат.

Экспериментальное подтверждение выполнения 1-го закона термодинамики в биологических системах было проведено в 1908 г. У. Этуотером, который при помощи калориметрических опытов определил тепловой баланс человека и на основе энергетических расчетов показал соответствие между получаемой с пищей энергией и энергетическими затратами организма при жизнедеятельности. Таким образом, была доказана идентичность энергетических характеристик химических процессов, протекающих *in vivo* и *in vitro*.

1.4. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Первый закон термодинамики устанавливает эквивалентность при превращении различных видов энергии из одного вида в другой, но не дает ответа на вопрос о возможности самопроизвольного протекания процесса, о его направленности. Можно представить себе целый ряд явлений, не противоречащих первому закону, но тем не менее совершенно невозможных. Например, при соприкосновении двух тел с разной температурой происходит выравнивание их температур, хотя первому началу термодинамики не противоречил бы и такой процесс, в котором более теплое тело еще больше нагрелось за счет охлаждения более холодного, которое может иметь достаточный запас тепловой энергии; газ расширяется и заполняет свободный объем, но невозможно представить себе обратную картину, когда газ самопроизвольно сжался бы, освободив при этом часть сосуда.

Второй закон термодинамики дает указание о направлении и степени протекания самопроизвольных процессов. Следствия из второго закона термодинамики позволяют решать ряд важнейших проблем физической химии. Этот закон является постулатом, обоснованным эксперимен-

тальной практикой и наблюдениями, его справедливость подтверждается тем, что не известны случаи, которые бы ему противоречили.

Существует несколько формулировок второго закона термодинамики:

- *теплота не может сама собой переходить от менее нагретого тела к более нагретому*, то есть невозможен процесс, единственным результатом которого был бы переход тепла от тела с меньшей температурой к телу с более высокой температурой, эта формулировка именуется *постулатом Р.Клаузиуса*;
- *теплота наименее холодного из участвующих в процессе тел не может служить источником работы*. Эта формулировка именуется *постулатом В.Томсона*;
- *невозможно построить периодически действующую машину, выполняющую работу только за счет охлаждения теплового резервуара*, то есть *вечный двигатель второго рода невозможен*. Эту формулировку связывают с именем М.Планка.

Когда в системе протекает процесс, то общая энергия, в соответствии с первым законом термодинамики, остается постоянной, однако происходит ее перераспределение между отдельными частями системы. Рассмотрим, например, резиновый мячик, прыгающий по полу. При каждом скачке мяч, ударяясь о пол, теряет часть энергии. Это ведет к небольшому нагреванию мячика и пола. С каждым скачком высота подъема мяча будет все ниже и ниже, в конце концов мяч остановится. В результате этого процесса кинетическая энергия мяча будет израсходована на преодоление сил трения. Можно сказать, что кинетическая энергия "рассеяна в пространстве" или "обесценена" с точки зрения получения работы. Теперь рассмотрим, что нужно было бы для осуществления неестественного процесса, когда вместо потери энергии при ударе о пол, мяч ее приобретал и подпрыгивал бы все выше и выше. Для этого было бы необходимо, чтобы часть тепловой энергии пола концентрировалась в месте удара и переходила в упорядоченное движение мяча. Такое течение процесса требует локального потока энергии в место удара, чтобы тепловое движение молекул, составляющих пол в этом месте, было согласовано и направлено вверх. Повседневный свидетельствует, что это является совершенно невероятным. Таким образом, естественные или самопроизвольные процессы протекают в направлении рассеивания энергии и увеличения хаотического движения огромного количества молекул системы, то есть в них происходит превращение упорядоченной формы энергии в неупорядоченную. Обратные процессы, хотя и возможны, но их самопроизвольное протекание маловероятно. Если применить эти рассуждения к рассмотренным ранее процессам, то становится понятно, что сжатие газа не происходит самопроизвольно, так как маловероятно, чтобы молекулы

газа начали двигаться в одном направлении и заняли лишь часть сосуда. Тело спонтанно не охлаждается на одном конце и не нагревается на другом, так как для этого потребовалось бы, чтобы столкновения между хаотически движущимися молекулами приводили к торможению части из них, тогда как другие увеличивали бы свою скорость.

1.5. Энтропия

На основании приведенных формулировок второго закона термодинамики можно заключить, что некоторые состояния системы, так сказать, "предпочтительнее" других, и самопроизвольные процессы протекают именно в этом направлении. По достижении этих состояний система самостоятельно, без внешнего воздействия, не может вернуться в исходное состояние. В этих обстоятельствах было бы логичным найти такую математическую функцию, которая была бы мерой этой "предпочтительности", а величина ее изменения в результате развития процесса позволяла бы судить о возможности его самопроизвольного протекания. Из рассмотренных примеров следует, что эта функция должна быть мерой "рассеянной" или "обесцененной" энергии.

Обоснование существования такой функции состояния впервые было проведено Р. Клаузиусом в 1854 г. при анализе работы тепловых машин – механизмов, в которых периодически происходит превращение теплоты в работу. По Клаузиусу приращение теплоты в обратимом процессе, деленное на абсолютную температуру, так называемая "приведенная теплота", является функцией состояния. Эта величина была названа Клаузиусом *энтропией*.

$$dS = \frac{\delta Q_i \acute{a}\delta}{T} \text{ и } \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_i \acute{a}\delta}{T}. \quad (1.22)$$

Единицей измерения энтропии является Дж/К, на практике используют молярную энтропию, измеряемую в Дж/(моль·К).

Рассмотрим некоторые свойства энтропии:

1. Изменение энтропии в результате протекания обратимого процесса равно приведенной теплоте. Так как энтропия – функция состояния системы, то ее изменение не зависит от пути процесса, поэтому

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_i \acute{a}\delta}{T} = 0. \quad (1.23)$$

2. В соответствии с первым законом термодинамики для любого циклического обратимого процесса имеем

$$\Delta S = \int dS = \int \frac{\delta Q_i \acute{a}\delta}{T} = \int \frac{dU + \delta A_i \acute{a}\delta}{T} = \int \frac{\delta A_i \acute{a}\delta}{T} = 0, \quad (1.24)$$

так как $\oint dU = 0$.

Если для обратимого цикла $\oint \frac{\delta A_i}{T} = 0$, то для необратимого циклического процесса $\oint \frac{\delta A}{T} < 0$, так как работа, совершаемая системой в обратимом процессе, всегда больше, чем в любом необратимом. Поэтому в общем случае выполняются неравенства

$$\oint \frac{\delta A}{T} \leq 0 \text{ и } \oint \frac{\delta Q - dU}{T} = \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0, \quad (1.25)$$

свидетельствующие о том, что в случае необратимости процесса сумма приведенных теплот всегда меньше нуля.

Рассмотрим произвольный циклический процесс, в котором часть пути система проходит обратимо, а часть необратимо.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_i}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q_i}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_i}{T} - \int_1^2 \frac{\delta Q_i}{T}.$$

Последний интеграл равен изменению энтропии системы при переходе из точки 1 в точку 2, то есть ΔS , весь же интеграл по замкнутому циклу меньше нуля. Поэтому

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} - \Delta S \leq 0,$$

откуда следует выражение, называемое *неравенством Клаузиуса*:

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.26)$$

из которого следует, что в изолированной системе, для которой $\delta Q = 0$, энтропия возрастает в необратимых, то есть самопроизвольных процессах и не изменяется при протекании обратимых (квазистатических) процессов:

$$\Delta S \geq 0. \quad (1.27)$$

Из неравенства Клаузиуса следует еще одна из формулировок второго закона термодинамики: *в изолированной системе самопроизвольно протекают процессы, приводящие к увеличению энтропии.*

3. Л. Больцман показал статистический характер второго закона термодинамики и связь энтропии с термодинамической вероятностью системы:

$$S = k \ln W, \quad (1.28)$$

где k – константа Больцмана, равная $1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, W – термодинамическая вероятность данного макросостояния – число микросостояний, характеризующихся координатами и энергией молекул, позволяющих описывать данное макросостояние, характеризующееся давлением, объемом и температурой.

4. Согласно постулату М. Планка, при абсолютном нуле температуры энтропия правильно построенного кристалла равна нулю: $S_{T=0} = 0$. Это положение иногда называют третьим законом термодинамики. Обоснованием его можно считать формулу Больцмана, так как при $T=0$ отсутствует тепловое движение молекул вещества, а требование правильности построения кристаллической решетки приводит к отсутствию разупорядоченности в веществе. Этот постулат открывает путь к расчету абсолютных значений энтропии.

Расчет изменений энтропии в различных процессах проводится по исходному выражению (1.22) на основании данных о теплотах обратимых процессов.

а) *Адиабатический процесс.* Так как $\delta Q = 0$, то и $\Delta S = 0$. Таким образом, обратимый адиабатический процесс является изоэнтропийным.

б) *Изотермический процесс.* Так как в этом процессе $T = const$, то

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q_{i \text{ ад}}. \quad (1.29)$$

Наиболее простой случай изотермического процесса – фазовый переход первого рода (плавление, испарение, сублимация), теплота которого равна изменению энтальпии, поэтому для таких процессов $\Delta S = \Delta H_{\text{ф.п.}} / T_{\text{ф.п.}}$, где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ и $T_{\text{ф.п.}}$ – теплота и температура фазового перехода.

в) *Нагревание тела.* В зависимости от того, при каких условиях происходит нагревание, используют различные уравнения:

$$p = const : \delta Q = C_p dT \text{ и } \Delta S = \int_1^2 \frac{C_p dT}{T}, \quad (1.30)$$

$$V = const : \delta Q = C_V dT \text{ и } \Delta S = \int_1^2 \frac{C_V dT}{T}. \quad (1.31)$$

г) *В общем случае* изменение энтропии равно сумме изменений на отдельных стадиях. Например, для идеального газа с учетом уравнения состояния и первого закона термодинамики имеем

$$\delta Q = dU + pdV \text{ и } \Delta S = \int_1^2 \frac{dU + pdV}{T} = \int_1^2 \frac{C_V dT}{T} + \int_1^2 \frac{RdV}{V} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.32)$$

д) *Абсолютное значение энтропии* рассчитывается на основе приведенных формул и постулата Планка

$$S = S_{T=0} + \int_0^{T_{i\bar{e}}} \frac{C_{\delta, \hat{a}}}{T} dT + \frac{\Delta \dot{I}_{i\bar{e}}}{\dot{O}_{i\bar{e}}} + \int_{\dot{O}_{i\bar{e}}}^{\dot{O}_{e\bar{e}i}} \frac{C_{\delta, \bar{e}}}{T} dT + \frac{\Delta \dot{I}_{e\bar{e}i}}{\dot{O}_{e\bar{e}i}} + \int_{\dot{O}_{e\bar{e}i}}^{\dot{O}} \frac{C_{\delta, \bar{a}}}{T} dT. \quad (1.33)$$

В отличие от первого закона термодинамики, охватывающего все виды энергии, второй закон относится к процессам, в которых так или иначе участвует тепловая энергия. Другое отличие в том, что второе начало термодинамики имеет вероятностный (статистический) характер и справедливо лишь для достаточно большого количества молекул. Оно верно в том же смысле как и утверждение о том, что средняя продолжительность человеческой жизни равна 60 годам, которое в среднем справедливо, однако неверно для каждого отдельно взятого человека. Такие же закономерности наблюдаются и при протекании химических реакций. Например, при смешении паров иода и водорода происходит образование иодистого водорода, однако, если бы мы могли наблюдать за отдельно взятыми частицами, то, наряду с образованием молекул HI, мы бы видели, как некоторые молекулы HI распадаются обратно на простые вещества.

Р. Клаузиус на основании принципа возрастания энтропии в самопроизвольных процессах пришел к выводу о "*тепловой смерти Вселенной*", которая последует после выравнивания температуры всех тел во Вселенной. Для опровержения этого положения можно использовать два направления исследований: а) поиск мест во Вселенной, не подчиняющихся второму началу термодинамики и б) признание, что второе начало не является абсолютным законом. Действительно, так как этот закон имеет вероятностную природу, то направление протекания процессов, на которое он указывает, является наиболее вероятным, а не единственно возможным. Поэтому всегда наряду с процессами увеличения энтропии в природе протекают и обратные процессы. Явление флуктуаций плотности, концентрации и т.п. являются наглядным тому подтверждением. Кроме того, нельзя исключать вероятность того, что в неизвестных нам просторах Вселенной происходят макроскопические процессы, характеризующиеся уменьшением энтропии, например, синтез радиоактивных трансурановых элементов из более простых ядер под действием излучений.

Подчинение живых организмов второму закону термодинамики часто вызывает вопросы и сомнения, так как в отличие от неживых систем в организмах постоянно протекают процессы образования сложных веществ, характеризующихся, в целом, более низким значением энтропии. Можно сказать даже, что живые организмы являются накопителями свободной энергии, в то время как в неорганическом мире эта энергия по-

стоянно рассеивается. Ответ на этот вопрос достаточно прост: изменение энтропии является мерой направленности процесса только в замкнутой системе, а таковой организм является только при рассмотрении его в совокупности с окружающей средой. В этом случае при общем увеличении энтропии системы, в организме может наблюдаться и ее снижение, то есть уменьшение энтропии организма протекает наряду с увеличением ее в окружающей среде. Можно говорить, что живые организмы экспортируют энтропию в окружающую среду за счет протекающих в них химических процессов.

1.6. ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ ГИББСА. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

В общем случае первый закон термодинамики можно записать в виде

$$dU = \delta Q - \sum \delta A = \delta Q - pdV - \varphi dq - \sigma ds - \dots = \delta Q - \sum P_i dx_i, \quad (1.34)$$

где P_i – фактор интенсивности или обобщенная сила, x_i – фактор емкости или обобщенная координата. С учетом второго закона термодинамики имеем:

$$dU = TdS - \sum P_i dx_i. \quad (1.35)$$

Это уравнение является объединенной записью двух начал термодинамики и носит название *фундаментального уравнения Гиббса*. В частном случае, при отсутствии других видов работы, кроме работы расширения газа, можно записать

$$dU = TdS - pdV. \quad (1.36)$$

Применение теории функций многих переменных к уравнению (1.36) дает

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (1.37)$$

Таким образом, термодинамические параметры p и T получают новое толкование как частные производные от внутренней энергии системы, и, если известна функциональная зависимость $U = f(S, V)$, могут быть легко найдены дифференцированием.

Из математики известно, что любая функция, полученная по уравнению

$$\Phi = U - \sum Px, \quad (1.38)$$

где U – внутренняя энергия, P – интенсивный параметр, x – экстенсивный параметр, также будет функцией состояния системы (этот прием называется преобразованием Лежандра).

На основе уравнения (1.38) введем новые термодинамические функции:

- энтальпию $H = U + pV$,
- энергию Гельмгольца $F = U - TS$,
- энергию Гиббса $G = H - TS$.

Получим выражения для полных дифференциалов функций H , F и G .

$$dH = d(U + pV) = dU + pdV + Vdp, \quad (1.39)$$

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT, \quad (1.40)$$

$$dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT. \quad (1.41)$$

Подставляя значение dU из фундаментального уравнения Гиббса в уравнения (1.39)-(1.41) получаем:

$$dH = TdS + Vdp, \quad (1.42)$$

$$dF = -SdT - pdV, \quad (1.43)$$

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (1.44)$$

Каждое из этих выражений является объединенным уравнением первого и второго законов термодинамики, преобразованным к другим координатам. Применение к уравнениям (1.42)-(1.44) теории функций многих переменных дает новые определения термодинамических параметров

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S; \quad (1.45)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T; \quad (1.46)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T; \quad (1.47)$$

Из правила независимости второй производной от порядка дифференцирования следует, что для функций U , H , F , G также справедливы такие соотношения:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V, \quad (1.48)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p, \quad (1.49)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (1.50)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.51)$$

Эти соотношения были впервые получены Дж. К. Максвеллом и называются *соотношениями Максвелла*. Таким образом, расчет вторых производных от функций U , H , F и G дает различные соотношения между термодинамическими параметрами системы, далеко не очевидные с обычной точки зрения. Например, третье соотношение, (1.50), может служить для вывода уравнения Клаузиуса–Клапейрона, впервые предложенного в результате обобщения обширных экспериментальных данных. Это уравнение применяется при количественном описании фазовых переходов первого рода – процессов плавления, испарения и сублимации.

Рассмотрим равновесный изотермический фазовый переход

Жидкость \rightleftharpoons Пар.

В этом процессе изменение энтропии, отнесенное к единице объема испаряющегося вещества, не зависит от количества испарившегося вещества, так как энтропии пара и жидкости при фиксированной температуре имеют постоянное значение, поэтому левую часть уравнения (1.50) можно приравнять отношению конечных изменений

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{\Delta S_{\delta \cdot \dot{x}}}{\Delta V_{\delta \cdot \dot{x}}}. \quad (1.52)$$

Так как давление насыщенного пара жидкости не зависит от его объема, то частная производная, стоящая в правой части уравнения (1.50), может быть приравнена обычной производной

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{dp}{dT}. \quad (1.53)$$

Поэтому можно записать, что

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{\delta \cdot \dot{x}}}{\Delta V_{\delta \cdot \dot{x}}} = \frac{\Delta H_{\delta \cdot \dot{x}}}{T_{\delta \cdot \dot{x}} \cdot \Delta V_{\delta \cdot \dot{x}}}, \quad (1.54)$$

где $\Delta H_{\delta \cdot \dot{x}}$, $\Delta V_{\delta \cdot \dot{x}}$ и $T_{\delta \cdot \dot{x}}$ – изменение энтальпии и объема системы при фазовом переходе, и температура фазового перехода, соответственно. Уравнение (1.54) связывает зависимость температуры фазового перехода от внешнего давления с величинами $\Delta H_{\delta \cdot \dot{x}}$ и $\Delta V_{\delta \cdot \dot{x}}$.

Существование закономерностей, выражаемых уравнениями (1.37), (1.45)-(1.47) и соотношениями Максвелла позволяет называть рассмотренные термодинамические функции U , H , F и G *характеристическими функциями*. *Характеристическими функциями называют функции состояния сис-*

темы, посредством которых и их частных производных в явном виде могут быть выражены термодинамические параметры системы. Следует заметить, что каждая из этих функций является характеристической только при выражении ее через так называемые "естественные" переменные, в качестве которых выступают объем и энтропия для U , давление и энтропия для H , объем и температура для F , давление и температура для G . Использование характеристических функций в силу указанных их свойств значительно облегчает термодинамические расчеты.

1.7. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Из четырех характеристических функций в химии наиболее часто используются функции Гиббса и Гельмгольца. Рассмотрим их свойства более подробно.

Второй закон термодинамики (уравнение (1.27)) гласит, что в качестве критерия самопроизвольного протекания процессов, можно использовать энтропию – функцию состояния, которая, однако, не может быть определена экспериментально, и для использования её в качестве такого критерия необходимо рассчитывать изменения энтропии как для системы, так и для окружающей среды.

Рассмотрим систему, находящуюся в термическом равновесии с внешней средой. Пусть в системе протекает процесс, в результате которого в окружающую среду переходит количество теплоты $\delta Q_{i \rightarrow \delta}$. Общее изменение энтропии при этом равно сумме ее изменений в системе и среде:

$$dS_{i \rightarrow \delta} = dS_{i \rightarrow \delta} + dS_{\delta \rightarrow i} \quad (1.55)$$

Так как теплота, переходящая во внешнюю среду, уходит из системы, то с учетом термодинамической системы знаков и принципа возрастания энтропии в самопроизвольных процессах имеем

$$\delta Q_{i \rightarrow \delta} = -\delta Q_{\delta \rightarrow i}$$

и

$$dS_{i \rightarrow \delta} = dS_{i \rightarrow \delta} - \frac{\delta Q_{i \rightarrow \delta}}{T} \geq 0. \quad (1.56)$$

В последнем уравнении общее изменение энтропии выражено только через характеристики системы, то есть для общего описания поведения системы и ее окружения состояние внешней среды можно не рассматривать. Поэтому индекс "сист" в дальнейшем может быть опущен. Если отдача тепла изучаемой системой происходит при постоянном объеме, то

$\delta Q_V = dU$, а при постоянном давлении – $\delta Q_p = dH$. С учетом этого из уравнения (1.56) следуют выражения, являющиеся критериями спонтанного протекания процессов:

$$\text{при } V = \text{const} : \quad dS - \frac{dU}{T} \geq 0 \text{ или } dU - TdS \leq 0, \quad (1.57)$$

$$\text{при } p = \text{const} : \quad dS - \frac{dH}{T} \geq 0 \text{ или } dH - TdS \leq 0. \quad (1.58)$$

Очевидно, что левые части последних неравенств являются приращениями введенных ранее метаматическим путем функций Гельмгольца (уравнение (1.40)) и Гиббса (уравнение (1.41)) при постоянной температуре

$$T = \text{const} : \quad dF_T = dU - TdS, \quad (1.59)$$

$$T = \text{const} : \quad dG_T = dH - TdS. \quad (1.60)$$

С учетом этого неравенства (1.57) и (1.58) можно преобразовать в наиболее часто используемые в химии критерии самопроизвольного протекания процессов в системе:

$$\text{при } V = \text{const} \text{ и } T = \text{const} : \quad dF_{T,V} \leq 0, \quad (1.61)$$

$$\text{при } p = \text{const} \text{ и } T = \text{const} : \quad dG_{T,p} \leq 0. \quad (1.62)$$

Таким образом, *уменьшение энергии Гельмгольца в изохорно-изотермических условиях и уменьшение энергии Гиббса в изобарно-изотермических условиях свидетельствуют о спонтанном протекании процесса. Критерием равновесия является равенство изменений этих функций нулю.*

Физический смысл функций Гельмгольца и Гиббса становится понятным из следующих рассуждений. Проведем в системе обратимый изотермический процесс. Так как работа обратимого процесса максимальна, то по первому закону термодинамики имеем

$$dU = \delta Q_{i \dot{a} \dot{o}} - \delta A_{\text{max}}, \quad dU = TdS - \delta A_{\text{max}}, \\ dF_T = dU - TdS = -\delta A_{\text{max}}, \quad A_{\text{max}} = -\Delta F_T, \quad (1.63)$$

где A_{max} – максимальная работа процесса. Таким образом, *убыль энергии Гельмгольца в изотермическом процессе равна максимальной работе.*

Работа процесса может быть представлена состоящей из двух слагаемых – работы, совершаемой системой при расширении, и суммы всех других видов работы, которая называется *максимальной полезной работой*: $\delta A_{\text{max}} = \delta A'_{\text{max}} + pdV$. Для процесса, протекающего при постоянном объеме работа расширения равна нулю, поэтому для изохорно-изотермических процессов можно записать

$$dF_{T,V} = -\delta A'_{\text{max}}, \quad A'_{\text{max}} = -\Delta F_{T,V}, \quad (1.64)$$

Для функции Гиббса в условиях постоянства ее естественных переменных можно получить аналогичное выражение. Так как

$$dG_T = dH - TdS, \text{ и } dH = dU + pdV + Vdp = TdS - \delta A_{\max} + pdV + Vdp, \text{ то}$$

$$dH_p = TdS - \delta A_{\max} + pdV = TdS - (\delta A_{\max} - pdV) = TdS - \delta A'_{\max}, \quad (1.65)$$

$$dG_{T,p} = -\delta A'_{\max}, \quad A'_{\max} = -\Delta G_{T,p}. \quad (1.66)$$

Таким образом, *убыль энергии Гиббса в изобарно-изотермическом процессе и убыль энергии Гельмгольца в изохорно-изотермических условиях равны максимальной полезной работе.*

По аналогии с механикой, где работа действующих сил определяется разностью потенциалов этих сил, функции Гиббса и Гельмгольца называют *термодинамическими потенциалами.*

Использование в качестве критерия направленности процессов внутренней энергии и энтальпии основаны на следующих соотношениях:

$$\text{при } V = \text{const} \text{ и } S = \text{const} : \quad dU_{S,V} \leq 0, \quad (1.67)$$

$$\text{при } p = \text{const} \text{ и } S = \text{const} : \quad dH_{S,p} \leq 0. \quad (1.68)$$

Очевидно, что поддержание постоянства энтропии в ходе процесса, затрудняет использование этих функций в качестве критерия направленности процессов, поэтому в химической практике их применение с этой целью ограничено.

1.8. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Ввиду важности термодинамических потенциалов, в качестве примера их расчета, выведем уравнения, позволяющие находить значения энергии Гельмгольца и Гиббса идеального газа.

Так как

$$F = U - TS, \quad U = U_{T_1} + \int_{T_1}^T C_V dT, \quad S = S_{T_1} + R \ln \frac{V_T}{V_{T_1}} + \int_{T_1}^T \frac{C_V}{T} dT,$$

где U_{T_1} , S_{T_1} и V_{T_1} – значения внутренней энергии, энтропии и молярного объема газа при некоторой температуре T_1 , выбранной в качестве начала отсчета, то для энергии Гельмгольца имеем

$$\begin{aligned} F &= U_{T_1} + \int_{T_1}^T C_V dT - T \left(S_{T_1} + R \ln \frac{V_T}{V_{T_1}} + \int_{T_1}^T \frac{C_V}{T} dT \right) = \\ &= U_{T_1} - TS_{T_1} - RT \ln V_{T_1} + \int_{T_1}^T C_V dT - T \int_{T_1}^T \frac{C_V}{T} dT - RT \ln V_T. \end{aligned}$$

Откуда, объединяя слагаемые, зависящие только от температуры, получим

$$F = F_o(T) - RT \ln V, \quad (1.69)$$

где $F_o(T)$ – стандартное значение энергии Гельмгольца.

Так как

$$G = H - TS,$$

то

$$G = U + pV - TS = F + pV,$$

что с учетом уравнения Менделеева–Клапейрона $pV = RT$, дает

$$\begin{aligned} G &= F_o(T) - RT \ln V + RT = F_o(T) - RT \ln RT + RT + RT \ln p, \\ G &= G_o(T) + RT \ln p, \end{aligned} \quad (1.70)$$

где $G_o(T)$ – стандартное значение энергии Гиббса.

1.9. УРАВНЕНИЯ ГИББСА–ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Закономерности, выражаемые первым и вторым законами термодинамики, можно объединить в форме так называемых уравнений Гиббса–Гельмгольца. При постоянной температуре

$$\Delta F_T = \Delta U - T\Delta S \quad \text{и} \quad \Delta G_T = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.71)$$

Так как энтропию можно представить как производную от термодинамических функций F и G

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad \text{и} \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p,$$

то

$$\Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V \quad \text{и} \quad \Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p. \quad (1.72)$$

С учетом того, что в термодинамической системе знаков

$$\Delta U = Q_V \quad \text{и} \quad \Delta H = Q_p, \quad \text{а} \quad \Delta F = -A_{\max} \quad \text{и} \quad \Delta G = -A'_{\max},$$

получим

$$A_{\max} = -Q_V + T\left(\frac{\partial A_{\max}}{\partial T}\right)_V \quad \text{и} \quad A'_{\max} = -Q_p + T\left(\frac{\partial A'_{\max}}{\partial T}\right)_p. \quad (1.73)$$

Эти уравнения и носят название *уравнения Гиббса–Гельмгольца*. Они позволяют при известной температурной зависимости максимальной работы процесса рассчитывать его тепловой эффект. Также эти уравнения показывают, что энтропия характеризует "связанную" энергию, то есть ту

часть внутренней энергии системы, которая не может быть превращена в работу. Действительно, при записи уравнений (1.71) в форме

$$-\Delta U = A_{\max} - T\Delta S, \quad -\Delta H = A'_{\max} - T\Delta S,$$

видно, что убыль внутренней энергии или энтальпии системы может полностью быть использована в виде работы только при абсолютном нуле температуры. Таким образом, убыль внутренней энергии как бы разделена на две части: одна идет на совершение полезной работы, а другая, характеризующаяся слагаемым $T\Delta S$, лишь выделяется в виде теплоты и не может быть превращена в работу. Отсюда и происходят названия "свободная энергия" для функций F и G , то есть та энергия, которая может быть использована для получения полезной работы.

1.10. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Во всех предыдущих рассуждениях никак не учитывалось, что в системе может происходить изменение количества вещества, однако именно эти изменения и являются признаком протекания химической реакции. Из записи фундаментального уравнения Гиббса в виде

$$dU = TdS - pdV$$

следует, что внутренняя энергия не зависит от количества вещества; очевидно, что это справедливо только для закрытых систем без протекания химических превращений. Это же можно сказать и о термодинамических функциях H , F и G . Таким образом, для систем с химическим взаимодействием фундаментальное уравнение должно быть дополнено произведением фактора интенсивности на фактор емкости, которое и будет отражать изменение термодинамической функции при изменении количества вещества в системе. Очевидно, что роль фактора емкости в этом произведении будет выполнять количество вещества. *Фактор интенсивности или обобщенная сила в явлениях изменения состава системы называют химическим потенциалом*, обозначаемым символом μ . Понятие о химическом потенциале впервые было введено Дж. Гиббсом в 1875 г. В отличие от хорошо известных термодинамических свойств, таких как давление, температура или объем, химический потенциал непосредственно измерить нельзя, поэтому эту величину, подобно энтропии, можно определить только через другие параметры системы. С учетом сделанных определений работу по изменению состава системы можно записать как

$$\delta A_{\delta\delta i} = \mu dn. \quad (1.74)$$

Тогда выражения для дифференциалов термодинамических функций принимают вид

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i, \quad (1.75)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i, \quad (1.76)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i, \quad (1.77)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i. \quad (1.78)$$

Отсюда следует, что химический потенциал является частной производной от термодинамического потенциала при постоянстве его "естественных" переменных и числа молей других компонентов.

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

при $i \neq j$.

Покажем, что все эти частные производные равны между собой. Для этого в выражения для дифференциалов функций H , F и G

$$dH = d(U + pV) = dU + pdV + Vdp,$$

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT,$$

$$dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT,$$

подставим значение dU из фундаментального уравнения Гиббса с учетом химических потенциалов $dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$. Получаем

$$dH = TdS + Vdp + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} dn_i,$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} dn_i,$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} dn_i.$$

Сравнивая эти выражения с определением химического потенциала как частной производной от термодинамических функций (уравнения (1.75)-(1.78)) получаем равенство

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}. \quad (1.79)$$

Интегрирование выражения (1.78) при постоянстве температуры, давления и состава системы дает

$$G_{p,T} = \sum \mu_i n_i + const.$$

Так как при $n = 0$ величина G также равна нулю, то $const = 0$. Поэтому

$$G_{p,T} = \sum \mu_i n_i, \quad (1.80)$$

то есть в изобарно-изотермических условиях химический потенциал вещества является его молярной энергией Гиббса. Отметим, что интегрирование уравнений (1.75)-(1.77) невозможно, так как невозможен переход от системы бесконечно малого размера к системе с конечными размерами с сохранением постоянного значения энтропии или объема системы. В силу этого при исследовании химических систем изобарно-изотермический потенциал находит наибольшее применение. Из основных неравенств, характеризующих состояние равновесия в системе, с учетом химических потенциалов и изменения количества вещества в системе имеем:

$$\text{при } V = const \text{ и } T = const: \quad dF = \sum \mu_i dn_i \leq 0, \quad (1.81)$$

$$\text{при } p = const \text{ и } T = const: \quad dG = \sum \mu_i dn_i \leq 0. \quad (1.82)$$

Таким образом, при $V = const$ и $T = const$ или при $p = const$ и $T = const$ в системе самопроизвольно протекают процессы, характеризующиеся уменьшением величины $\sum \mu_i dn_i$, причем в момент равновесия эта сумма приобретает нулевое значение.

1.11. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Одной из главных задач термодинамики является установление условий термодинамического равновесия в системе. В химической практике имеют дело с системами, состав которых изменяется в результате протекания различных процессов. По характеру протекающих процессов, приводящих к изменению состава, все системы можно разделить на две большие группы. К первой группе относят системы, в которых не протекают химические реакции, но происходит перераспределение масс компонентов между отдельными фазами, в результате которого и достигается состояние равновесия. Ко второй группе относят системы, в которых достижение положения равновесия происходит за счет протекания обратимых реакций. В первом случае равновесие называют *фазовым*, во втором – *химическим*.

При изучении химических реакций уже давно было замечено, что если при протекании реакции ни один из ее продуктов не уходит из сферы реакции, то в результате система переходит в состояние, в котором присутствуют как исходные вещества, так и продукты реакции, а их концентрации больше не изменяются с течением времени. На основании обшир-

ных опытных данных можно утверждать, что реакции, протекающие до конца, составляют, скорее, исключение из всего многообразия химических реакций. Важно отметить, что состояние равновесия может быть достигнуто с двух сторон – проведением как прямой, так и обратной реакции. В состоянии равновесия постоянно протекает химическое взаимодействие, однако, поскольку скорости прямого и обратного процессов равны, то видимых изменений в системе не происходит. Химическое равновесие динамично: с изменением внешних условий оно сдвигается, то есть какое-то время преимущественно будет протекать прямой или обратный процесс, пока не будет достигнуто состояние равновесия, отвечающее новым условиям; если интенсивность внешних факторов, воздействующих на сферу реакции, принимает первоначальное значение, то и система возвращается к исходному состоянию.

Рассмотрим обратимую химическую реакцию, которую в общем виде запишем так:



или

$$\sum_{i=1}^l a_i A_i \rightleftharpoons \sum_{j=1}^m b_j B_j,$$

где A_i – реагенты, B_j – продукты реакции, a_i и b_j – стехиометрические коэффициенты прямой и обратной реакций, соответственно.

При протекании химической реакции изменения количества вещества реагентов и продуктов взаимосвязаны. С учетом стехиометрии и материального баланса в системе, а также того, что $dn_{A_i} < 0$, а $dn_{B_j} > 0$, следует:

$$-\frac{dn_{A_i}}{a_i} = \frac{dn_{B_j}}{b_j} = d\chi, \quad (1.83)$$

где χ – химическая переменная, определением которой и является уравнение (1.83). С учетом химической переменной можно записать

$$dn_{A_i} = -a_i d\chi \quad \text{и} \quad dn_{B_j} = b_j d\chi.$$

Энергия Гиббса системы с химическим взаимодействием, описываемая уравнением

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_k dn_k,$$

где суммирование ведется для всех участников химической реакции, с учетом химической переменной может быть представлена как функция трех переменных p , T и χ . Действительно

$$\sum \mu_k dn_k = -\sum_{i=1}^l \mu_i a_i d\chi + \sum_{j=1}^m \mu_j b_j d\chi = d\chi \left(\sum_{j=1}^m \mu_j b_j - \sum_{i=1}^l \mu_i a_i \right) = d\chi \cdot \sum_{k=1}^{l+m} \nu_k \mu_k$$

и

$$dG = -SdT + Vdp + d\chi \cdot \sum_{k=1}^{l+m} \nu_k \mu_k \quad (1.84)$$

Условием химического равновесия в гомогенной системе при $p = const$ и $T = const$ является минимум энергии Гиббса. В изобарно-изотермических условиях энергия Гиббса системы является функцией только химической переменной и достаточным условием ее минимума является равенство нулю ее производной

$$\frac{dG_{p,T}}{d\chi} = \sum_{k=1}^{l+m} \nu_k \mu_k = 0, \quad (1.85)$$

где при суммировании исходные вещества берутся с отрицательным знаком, а продукты реакции – с положительным. Самопроизвольному протеканию реакции будет соответствовать отрицательное значение суммы $\sum \nu_k \mu_k$, то есть, когда сумма произведений химических потенциалов на стехиометрические коэффициенты для продуктов реакции будет меньше, чем исходных веществ. В момент равновесия эти суммы становятся равными друг другу. Условие равновесия, определяемое уравнением (1.85), содержит неизвестные в общем случае величины – химические потенциалы. На практике стараются выразить их через значение экспериментально определяемых величин. Так как химический потенциал является молярным значением энергии Гиббса каждого компонента, то для реакции между идеальными газами, для которых химический потенциал равен

$$\mu = \mu^o(T) + RT \ln p,$$

условие равновесия запишется следующим образом:

$$\sum_{j=1}^m b_j \left(\mu_{B_j}^o(T) + RT \ln p_{B_j} \right) - \sum_{i=1}^l a_i \left(\mu_{A_i}^o(T) + RT \ln p_{A_i} \right) = 0,$$

$$\sum_{j=1}^m b_j RT \ln p_{B_j} - \sum_{i=1}^l a_i RT \ln p_{A_i} = - \left(\sum_{j=1}^m b_j \mu_{B_j}^o(T) - \sum_{i=1}^l a_i \mu_{A_i}^o(T) \right),$$

Вводя обозначение $\Delta G^o(T)$ для слагаемых, зависящих только от температуры

$$\left(\sum_{j=1}^m b_j \mu_{B_j}^o(T) - \sum_{i=1}^l a_i \mu_{A_i}^o(T) \right) = \Delta G^o(T), \quad (1.86)$$

имеем

$$RT \left(\sum_{j=1}^m \ln p_{B_j}^{b_j} - \sum_{i=1}^l \ln p_{A_i}^{a_i} \right) = -\Delta G^o(T),$$

$$\ln \frac{\prod p_{B_j}^{b_j}}{\prod p_{A_i}^{a_i}} = -\frac{\Delta G^o(T)}{RT},$$

и заменяя $\Delta G^o(T)$, согласно уравнению

$$\Delta G^o = -RT \ln K, \quad (1.87)$$

получаем

$$\frac{\prod p_{B_j}^{b_j}}{\prod p_{A_i}^{a_i}} = \exp \left(-\frac{\Delta G^o(T)}{RT} \right) = K(T). \quad (1.88)$$

Последнее уравнение выражает *закон действующих масс*: в состоянии равновесия отношение произведения давлений (концентраций) продуктов реакции, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, к такому же произведению для исходных веществ есть величина постоянная для данной температуры. Через $\Delta G^o(T)$ здесь обозначено стандартное изменение энергии Гиббса реакции, которое соответствует изменению энергии Гиббса при переходе системы в положение равновесия из состояния, когда все участники реакции взяты при единичных (стандартных) давлениях (концентрациях). $K(T)$ – константа равновесия химической реакции. $\Delta G^o(T)$ и $K(T)$ являются количественной мерой способности веществ вступать в химическое взаимодействие и могут быть рассчитаны из термодинамических данных по изменению энтальпии и энтропии реакции. Закон действующих масс был сформулирован и теоретически обоснован норвежскими учеными К. Гульдбергом и П. Вааге в 1867 г. Следует отметить, что еще в 1865 г. к его фактической формулировке пришел профессор Харьковского университета Н. Н. Бекетов.

Очевидно, что уравнения, полученные для расчета константы равновесия гомогенной реакции в газовой фазе, могут быть применены и для гомогенных реакций в растворах.

Величина константы равновесия химической реакции зависит от способа записи уравнения реакции и от вида единиц, выражающих концен-

трацию реагентов. Например, реакцию образования иодоводорода можно записать двумя способами:



и



очевидно, что $K_1 = K_2^2$.

Для реакций между газообразными веществами константу равновесия можно рассчитать через парциальные давления (K_p), объемную концентрацию (K_c) или мольную долю (K_x) компонентов. Связь между ними можно найти, используя уравнения

$$p_i = \frac{n_i}{V}RT = c_iRT \text{ и } p_i = x_i p_{\text{общ}} ,$$

где c_i – концентрация i -го вещества в системе, $p_{\text{общ}}$ – общее давление в системе.

$$K_p = \frac{\prod p_{B_j}^{b_j}}{\prod p_{A_i}^{a_i}} = \frac{\prod (c_{B_j}RT)^{b_j}}{\prod (c_{A_i}RT)^{a_i}} = \frac{\prod c_{B_j}^{b_j}}{\prod c_{A_i}^{a_i}} \cdot \frac{(RT)^{\sum b_j}}{(RT)^{\sum a_i}} = K_c (RT)^{\Delta n}, \quad (1.89)$$

где $\Delta n = \sum b_j - \sum a_i$ – изменение числа моль вещества при протекании реакции.

$$K_p = \frac{\prod p_{B_j}^{b_j}}{\prod p_{A_i}^{a_i}} = \frac{\prod (x_{B_j} p_{\text{общ}})^{b_j}}{\prod (x_{A_i} p_{\text{общ}})^{a_i}} = K_x (p_{\text{общ}})^{\Delta n}. \quad (1.90)$$

Очевидно, что K_p , K_c и K_x совпадают только в случае реакций, идущих без изменения числа моль вещества.

1.12. ИЗОТЕРМА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО

Рассмотрим систему, в которой при переходе из некоторого начального неравновесного состояния в другое, также неравновесное состояние исходные вещества реагируют в стехиометрических количествах. Если система имеет достаточно большие размеры, такие, что протекание реакции не изменяет давления и температуры, то изменение энергии Гиббса при этом будет определяться выражением

$$\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}} = \sum b_j \mu'_{B_j} - \sum a_i \mu'_{A_i},$$

$$\Delta G = \sum b_j \mu_{B_j}^0 - \sum a_i \mu_{A_i}^0 + RT \left(\sum b_j \ln p'_{B_j} - \sum a_i \ln p'_{A_i} \right)$$

где μ' и p' – химические потенциалы и давления компонентов в неравновесной системе. Группируя слагаемые в предыдущем уравнении, и используя соотношение (1.86), получаем

$$\Delta G = \Delta G^o(T) + RT \ln \frac{\prod p_{B_j}'^{b_j}}{\prod p_{A_i}'^{a_i}}.$$

Заменяя, согласно уравнению (1.87), $\Delta G^o(T)$ на $-RT \ln K$, получим уравнение, называемое *изотермой химической реакции*

$$\Delta G = RT \ln \frac{\prod p_{B_j}'^{b_j}}{\prod p_{A_i}'^{a_i}} - RT \ln K = RT \ln \Pi_P - RT \ln K, \quad (1.91)$$

где Π_P – степенная функция, построенная точно также, как и константа равновесия, но вместо равновесных парциальных давлений компонентов в нее подставляются неравновесные давления. С помощью уравнения изотермы реакции определяют возможность или невозможность протекания реакции в данных условиях. Уравнение изотермы позволяет определить направление реакции: для протекания реакции в прямом направлении (вправо) необходимо, чтобы величина ΔG была меньше нуля; для протекания реакции влево величина ΔG должна быть больше нуля; если $\Delta G = 0$, то система находится в равновесии. Очевидно, что величина ΔG , рассчитанная таким образом, *отражает способность веществ вступить в реакцию. Эту способность называют химическим сродством*. Так как в соответствии с уравнением изотермы химической реакции при постоянной температуре ΔG зависит от исходных давлений веществ, то для сравнения сродства различных веществ используют понятие *стандартного химического сродства – изменение энергии Гиббса реакции, когда исходные давления (концентрации) всех веществ, принимающих участие в реакции, равны единице*. Стандартное химическое сродство, определяемое уравнением (1.87), является мерой удаленности от состояния равновесия для системы с единичными давлениями (концентрациями) всех участников реакции.

1.13. ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Величина константы химического равновесия зависит от температуры. Для нахождения вида этой зависимости продифференцируем уравнение (1.87) по температуре при постоянстве давления или объема.

$$\left(\frac{\partial \Delta G^o}{\partial T}\right)_p = -R \ln K - RT \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta G^o}{T} - RT \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p,$$

так как

$$\left(\frac{\partial \Delta G^o}{\partial T}\right)_p = -\Delta S^o,$$

то

$$RT \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \Delta S^o + \frac{\Delta G^o}{T} = \frac{\Delta G^o + T \Delta S^o}{T} = \frac{\Delta H^o}{T}.$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^o}{RT^2}. \quad (1.92)$$

Уравнение (1.92) носит название *изобары химической реакции*. Аналогично можно получить уравнение зависимости константы равновесия от температуры при постоянном давлении – *уравнение изохоры химической реакции*:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta U^o}{RT^2}. \quad (1.93)$$

Уравнения изобары и изохоры показывают, что если реакция эндотермична ($\Delta H^o > 0$), то повышение температуры приводит к росту константы равновесия; для экзотермичных реакций, идущих с выделением теплоты ($\Delta H^o < 0$), повышение температуры ведет к уменьшению константы равновесия, то есть к уменьшению степени превращения веществ при реакции. Эти уравнения также позволяют рассчитывать константы равновесия при различных температурах, если известна константа при одной температуре и температурная зависимость теплового эффекта реакции. В простейшем случае, когда величина ΔH^o остается постоянной в исследуемом температурном интервале, интегрирование уравнения изобары реакции дает

$$\ln K_{T_2} = \ln K_{T_1} + \frac{\Delta H^o}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

1.14. ПРИНЦИП СМЕЩЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

Вопрос о направленности химического процесса, который будет протекать в системе при изменении внешних условий, является одним из

наиболее важных в химической термодинамике. Ответ на него дается на основе принципа смещения равновесия, формулировка которого впервые была дана А. Л. Ле Шателье в 1884 г.: *система, находящаяся в равновесии, реагирует на внешнее воздействие таким образом, чтобы уменьшить это воздействие*. Уравнения изобары и изохоры реакции являются математическим выражением этого принципа применительно к влиянию температуры на положение химического равновесия. В более общем виде принцип подвижного равновесия можно сформулировать так: *при изменении некоторой обобщенной силы, действующей на систему, в системе начинают происходить такие процессы, которые приводят к противоположному изменению обобщенной координаты, соответствующей этой силе*. Например, при повышении давления равновесной газовой смеси реакция в системе начинает протекать в том направлении, которое приводит к уменьшению объема; и наоборот, снижение давления приводит к протеканию той реакции, которая приводит к повышению давления. Эта формулировка справедлива только при изменении какой либо одной из обобщенных сил, действующих на систему, при постоянстве всех остальных.

1.15. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Основные уравнения, полученные нами для описания равновесия гомогенной реакции в газовой фазе, могут быть применены и для гетерогенных реакций с участием твердых веществ. Так как давление насыщенного пара твердого вещества зависит только от температуры, то эти давления могут быть внесены в саму константу, которая в этом случае будет определяться давлениями только тех веществ, которые находятся в газовой фазе.

Если при постоянных температуре и давлении в многофазной системе некоторый компонент присутствует в различных фазах, то при переходе dn_i моль его из фазы I в фазу II суммарное изменение энергии Гиббса будет равно

$$dG = dG^I + dG^{II} = \mu_i^I dn_i^I + \mu_i^{II} dn_i^{II},$$

где верхние индексы I и II указывают на соответствующую фазу. Так как

$$dn_i^{II} = -dn_i^I = dn_i,$$

то

$$dG = (\mu_i^{II} - \mu_i^I) dn_i$$

Так как в самопроизвольном процессе энергия Гиббса убывает, то этому должно соответствовать условие

$$dG < 0 \text{ и } \mu_i^I > \mu_i^II, \quad (1.94)$$

а в момент равновесия

$$dG = 0 \text{ и } \mu_i^I = \mu_i^II. \quad (1.95)$$

Очевидно, что данный вывод можно распространить и на другие вещества и фазы. Поэтому в общем можно сказать, что *при постоянных температуре и давлении вещество может самопроизвольно переходить из фазы, в которой его химический потенциал больше, в фазу, в которой его химический потенциал меньше, а состоянию равновесия отвечает равенство его химического потенциала во всех фазах системы.*

Этот же принцип применим и при исследовании фазовых превращений. Ранее из соотношений Максвелла нами было получено уравнение Клаузиуса–Клапейрона, описывающее зависимость температуры фазового перехода от давления. Его можно получить и из условия фазового равновесия (1.95). При постоянстве температуры и давления равновесию двух фаз при фазовых переходах – плавлении, испарении, сублимации должно отвечать равенство химического потенциала вещества в обеих фазах

$$\mu^I = \mu^II \text{ и } dG^I = dG^II$$

или

$$-S^I dT + V^I dp = -S^II dT + V^II dp \text{ и } (S^II - S^I) dT = (V^II - V^I) dp \text{ или}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{\delta .i.}}{\Delta V_{\delta .i.}} = \frac{\Delta H_{\delta .i.}}{T \Delta V_{\delta .i.}},$$

где нижним индексом "*δ .i.*" обозначено изменение соответствующей величины, происходящее при фазовом переходе. Это уравнение совпадает с уравнением (1.54), полученным при использовании соотношения Максвелла.

1.16. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В РЕАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Рассмотренные выше соотношения получены в предположении подчинения газообразных веществ законам идеальных газов. Однако такое условие выполняется только при низких температурах и давлениях, а при обычных для нас условиях поведение газов значительно отклоняется от идеальности. Поэтому химический потенциал компонента в реальной системе может значительно отличаться от значения химического потенциала этого же компонента, но в идеальной системе. Вследствие этого возникает вопрос: на сколько приложимы полученные соотношения и выводы в применении к реальным системам? Многочисленными опытами показано,

что константы равновесий, рассчитанные на основе экспериментальных данных по равновесным давлениям и концентрациям не зависят от начальных условий (концентрации реагентов и сопутствующих веществ) только для небольшого круга объектов. Казалось бы, получив уравнение для расчета свойств реальных газов, можно было бы получить и новые уравнения для расчета равновесий. Однако попытки вывода уравнения состояния реальных газов не были настолько успешными, чтобы полученные на их основе соотношения завоевали всемирное признание. По мере усложнения вида уравнения состояния газа аналитические выражения для химических потенциалов становятся все более сложными, а их практическое применение все менее возможным. После двух десятилетий неудач в этой области выход был предложен в 1901 г. Г. Льюисом, американским физико-химиком, который предложил для описания свойств реальных систем использовать те же математические уравнения, что и для идеальных систем, однако вместо давлений (концентраций) реагентов подставлять в них новую функцию, названную им *летучестью* или *фугитивностью* (при описании свойств жидких и твердых веществ эта величина получила название *активности*). По определению Льюиса химический потенциал реального газа равен

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln f_i(T, p), \quad (1.96)$$

а его фугитивность f есть произведение давления газа на коэффициент летучести (фугитивности или активности)

$$f(T, p) = p \cdot \gamma(T, p). \quad (1.97)$$

Таким образом, коэффициент активности характеризует отклонение свойств реального газа от идеального и в общем случае является функцией температуры, давления в системе, ее состава и природы реагирующих веществ. Очевидно, что по мере снижения общего давления в газовой системе межмолекулярные взаимодействия будут ослабевать, а поведение газов приближаться к идеальному. Отсюда следует, что

$$\lim_{p \rightarrow 0} \gamma = 1, \quad (1.98)$$

и в смеси идеальных газов все коэффициенты активности равны единице. Метод летучести хотя и не решает принципиально всех вопросов, связанных с описанием поведения реальных газов, однако позволяет сохранить математический формализм законов идеальных газов и распространить его на реальные системы. С учетом летучестей закон действующих масс запишется следующим образом

$$K_f(T) = \frac{\prod f_{B_j}^{b_j}}{\prod f_{A_i}^{a_i}} = \frac{\prod p_{B_j}^{b_j}}{\prod p_{A_i}^{a_i}} \cdot \frac{\prod \gamma_{B_j}^{b_j}}{\prod \gamma_{A_i}^{a_i}} = K_p(T) \cdot \frac{\prod \gamma_{B_j}^{b_j}}{\prod \gamma_{A_i}^{a_i}}, \quad (1.99)$$

где $K_f(T)$ – термодинамическая константа равновесия, $K_p(T)$ – концентрационная константа равновесия.

Для расчета величины летучести газа существует несколько методов. Рассмотрим один из них. Так как

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i,$$

то

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_i, n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \bar{V}_i, \quad (1.100)$$

где \bar{V}_i – парциальный молярный объем i -го компонента системы. Дифференцируя уравнение (1.96) по давлению при постоянстве T и количестве всех компонентов кроме i -го, получим

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_j} = RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial p} \right)_{T, n_j}. \quad (1.101)$$

Объединяя уравнения (1.100) и (1.101), имеем

$$RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial p} \right)_{T, n_j} = \bar{V}_i. \quad (1.102)$$

Интегрирование последнего уравнения дает

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} V dp, \quad (1.103)$$

где f_1 – летучесть газа при давлении p_1 , f_2 – летучесть при давлении p_2 . Так как уравнение состояния любого реального газа может быть представлено в виде

$$V = \frac{RT}{p} - \alpha = V_{id} - \alpha, \quad (1.104)$$

где V_{id} – объем идеального газа при тех же значениях давления и температуры; α – некоторая функция от давления и температуры, называемая объемной поправкой, характеризующая отклонение свойств реального газа от идеального, то

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} (V_{id} - \alpha) dp = \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} \frac{RT}{p} dp - \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} \alpha dp = \ln \frac{p_2}{p_1} - \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} \alpha dp. \quad (1.105)$$

Если $p_1 \rightarrow 0$, то $f_1 \rightarrow p_1$, и в последнем уравнении $\ln f_1 \approx \ln p_1$. Поэтому из уравнения (1.105) следует, что

$$\ln f = \ln p - \frac{1}{RT} \int_0^p \alpha dp. \quad (1.106)$$

Уравнение (1.106) позволяет определять летучесть газа при любом давлении на основании данных о зависимости его объема от давления при постоянной температуре. Расчет интеграла в уравнении (1.106) проводят либо графическим методом – строя график зависимости α от p , и определяя величину интеграла как площадь, ограниченную кривой $\alpha = f(p)$, либо аналитическим с использованием методов численного интегрирования.

ГЛАВА 2. РАСТВОРЫ

2.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ РАСТВОРОВ

Растворами называют гомогенные системы переменного состава, состоящие как минимум из двух компонентов. Компонентами раствора называют вещества, которые могут быть выделены из него в чистом виде, и при смешении которых раствор образуется вновь. Растворы могут быть твердыми, жидкими и газообразными. Последний тип растворов чаще всего называют газовыми смесями, твердые растворы – сплавами.

С термодинамической точки зрения все компоненты раствора равноценны, однако на практике обычно один из компонентов называют растворителем, а все остальные – растворенными веществами. Растворителем называют вещество, количество которого в системе наибольшее, или то, которое при образовании раствора не изменяет своего агрегатного состояния.

Растворы занимают промежуточное положение между механическими смесями и химическими соединениями. Так, в отличие от смесей, растворы являются гомогенными системами и характеризуются постоянством состава внутри системы, то есть молекулы компонентов равномерно распределены по всему объему без локальных скоплений однородных молекул в виде зерен, капель и т.п. В отличие от химических соединений соотношение масс компонентов может плавно изменяться в довольно широких пределах. В связи с этим важнейшей характеристикой раствора является его состав, показывающий соотношение масс (количеств) компонентов.

На практике используют несколько способов выражения состава растворов

Молярная (молярная) доля компонента раствора – отношение количества молей компонента к общему числу молей вещества в растворе

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\delta-\delta\dot{a}}} = \frac{n_i}{\sum n_i}. \quad (2.1)$$

Это безразмерная величина; для нее выполняется очевидное равенство

$$\sum x_i = 1.$$

Молярность или *молярная концентрация* компонента – количество растворенного вещества, находящееся в единице объема раствора, чаще всего в 1 литре

$$c_i = \frac{n_i}{V_{\delta-\delta\dot{a}}}. \quad (2.2)$$

Моляльность растворенного вещества – количество растворенного вещества, приходящееся на 1 кг растворителя

$$m_i = \frac{n_i}{m_{\text{растворителя}}} \quad (2.3)$$

Массовая доля компонента раствора – отношение массы компонента к общей массе раствора

$$w_i = \frac{m_i}{m_{\text{раствора}}} \quad (2.4)$$

для массовых долей, также как и для мольных, выполняется равенство

$$\sum w_i = 1.$$

Также в качестве характеристики состава раствора используют объемную долю, мольное отношение и некоторые другие величины. С химической точки зрения наиболее предпочтительно использование мольных долей – величин, характеризующих долю частиц данного вещества в растворе. Однако в ряде случаев целесообразно использовать молярность или моляльность. Заметим, что молярность в отличие от моляльности, массовых и мольных долей зависит от температуры раствора.

Задача химии растворов – предсказание свойств растворов на основании данных о свойствах компонентов в чистом состоянии, однако общая теория растворов до настоящего времени не создана. Задачи, решаемые сегодня, ограничиваются вычислением одних параметров растворов на основании экспериментальных данных о других свойствах. Основные термодинамические параметры, используемые при описании свойств растворов – давление, температура, объем раствора, состав раствора, термодинамические характеристики растворения (ΔG , ΔH , ΔS и т.п.), растворимость. Обычно при описании свойств растворов нижним индексом "1" обозначают величины, характеризующие свойства растворителя.

Растворение является самопроизвольным процессом и продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто состояние насыщения – состояние равновесия между компонентом в растворе и в чистом состоянии. Об этом свидетельствует, например, появление кристаллов растворяемого вещества на дне сосуда, при внесении очередной его порции в раствор. Содержание растворенного вещества в его насыщенном растворе называют *растворимостью*. Растворимость веществ изменяется в широких пределах и в общем случае зависит от химической природы компонентов, температуры и давления. Так, растворимость газов растет с понижением температуры, тогда как растворимость твердых веществ в жидкостях – падает. Растворимость газов значительно зависит от давления, а твердых ве-

ществ в жидкостях – нет. Универсальной закономерности, позволяющей предсказывать растворимость одних веществ в других на основании их свойств, на сегодняшний день не установлено. Основной закономерностью при предсказании растворимости до сих пор является эмпирическое правило: "подобное растворяется в подобном", свидетельствующее о том, что полярные вещества хорошо растворяются в полярных растворителях, а неполярные – в неполярных; в качестве критерия полярности вещества чаще всего рассматривают его диэлектрическую проницаемость или величину дипольного момента молекул.

Образование раствора, как правило, сопровождается выделением или поглощением теплоты и изменением объема системы. Это указывает на наличие взаимодействия между компонентами раствора. При попадании растворимого вещества в объем растворителя его молекулы или ионы взаимодействуют с молекулами растворителя, под действием межмолекулярных сил происходят процессы диссоциации, ассоциации и сольватации, приводящие к образованию в растворе новых частиц и соединений. Существенным является, то, что соединения, образующиеся в растворе, могут иметь переменный состав, а исходные компоненты могут быть выделены из раствора в первоначальном виде при использовании сравнительно простых физических способов разделения – перегонки, вымораживания и т.п. Иногда, впрочем, взаимодействие между компонентами раствора может быть довольно сильным, как, например, при смешении концентрированной серной кислоты и воды, которое сопровождается значительным разогревом. Для полного разделения компонентов таких растворов необходимо уже применение химических методов.

2.2. ИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ. ЗАКОНЫ ГЕНРИ И РАУЛЯ

В физической химии рассматриваются два основных класса растворов: *идеальные* и *неидеальные (реальные)*; другим способом классификации жидких растворов является их деление на растворы *электролитов* и *неэлектролитов*. Идеальными являются растворы, образованные близкими по физико-химическим свойствам веществами, энергия взаимодействия между компонентами которых равна энергии взаимодействия чистых компонентов. К ним относятся, например, смеси веществ, различающихся лишь по изотопному составу, или соединений – членов гомологических рядов органических соединений, которые лишь незначительно различаются длиной углеводородного радикала, или конформеров. По ряду свойств к идеальным близки *бесконечно разбавленные растворы*, в которых молекулы растворенного вещества окружены только молекулами рас-

творителя и взаимодействие между молекулами растворенного вещества отсутствует.

Смеси идеальных газов представляют собой наиболее простую систему, в которой выполняется закон Дальтона

$$P_{\text{смеси}} = \sum p_i, \quad p_i = x_i P_{\text{смеси}}, \quad (2.5)$$

где $P_{\text{смеси}}$ – общее давление газовой смеси, p_i и x_i – парциальное давление и мольная доля i -го компонента раствора. Так как взаимодействие между компонентами идеальной газовой смеси отсутствует, то химический потенциал любого компонента раствора определяется выражением, аналогичным полученному нами ранее для химического потенциала идеального газа

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln p_i, \quad (2.6)$$

где $\mu_i^{\circ}(T)$ – стандартный потенциал газа при стандартном давлении в 1 атм., p_i – его парциальное давление в газовой смеси. С учетом закона Дальтона можно записать

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln P_{\text{смеси}} + RT \ln x_i = \mu_i^{\circ}(T, P_{\text{смеси}}) + RT \ln x_i, \quad (2.7)$$

здесь $\mu_i^{\circ}(T, P_{\text{смеси}})$ – химический потенциал компонента смеси идеальных газов, равный химическому потенциалу данного вещества, находящегося в газообразном состоянии при данных температуре и давлении. Так как абсолютное значение химического потенциала неизвестно, а решение многих уравнений, описывающих состояние системы, возможно при использовании только величин изменения химических потенциалов, то в химической термодинамике используют понятие *стандартного химического потенциала*, относительно которого и отсчитывают его изменение. В общем случае можно записать

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T_{\text{н0}}, p_{\text{н0}}) + RT \ln \frac{p_i}{p_{\text{н0}}}, \quad (2.8)$$

где $\mu_i^{\circ}(T_{\text{н0}}, p_{\text{н0}})$ – стандартный химический потенциал – значение химического потенциала газа при температуре и давлении, выбранных в качестве стандартных.

Газ, приведенный в соприкосновение с жидкостью, растворяется в ней. Растворимость газов в жидкостях изменяется в широких пределах и зависит от природы газа и растворителя, от температуры и давления.

Зависимость растворимости газов от давления определяется законом Генри (1803 г.), согласно которому, *при постоянной температуре количе-*

ство растворенного в жидкости газа пропорционально его давлению над жидкостью

$$c = k_{\Gamma} p, \quad (2.9)$$

где c – концентрация газа в растворе; p – давление газа над раствором; k_{Γ} – коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом Генри, который зависит от природы газа, растворителя и температуры, но не зависит от давления.

Закон Генри соблюдается только для разбавленных растворов и при небольших давлениях, когда газы подчиняются законам идеальных газов. Закон Генри не выполняется, если молекулы газа взаимодействуют с растворителем.

При растворении смеси газов закон Генри остается справедливым для каждой ее составной части: *количество растворенного в жидкости компонента газовой смеси пропорционально его парциальному давлению над раствором.*

Растворимость газов зависит от температуры. Растворение газов в жидкостях, за небольшим исключением, сопровождается выделением тепла. Тогда, согласно принципу подвижного равновесия Ле Шателье, при повышении температуры должно происходить смещение равновесия в сторону уменьшения растворимости.

Растворимость газа в жидкости зависит от наличия в ней других растворенных веществ. Так, при нахождении в воде электролитов растворимость газов в ней снижается. Это явление называют "высаливанием". Характер влияния растворенного электролита на растворимость газов в воде изучал И. М. Сеченов, который экспериментально установил соотношение

$$\lg \frac{c_o}{c_s} = kc, \quad (2.10)$$

где c_o и c_s – растворимость газа в чистой воде и в растворе соли с концентрацией c ; k – эмпирическая константа, зависящая от природы газа, электролита и температуры. Многие неэлектролиты, особенно те, которые склонны к гидратации, также как и электролиты уменьшают растворимость газов в воде.

При любой температуре жидкость испаряется, поэтому над ней всегда имеется некоторое количество паров данного вещества. Если жидкость помещена в замкнутый сосуд, то со временем устанавливается равновесное состояние, в котором количество молекул вещества, перешедших в пар становится равным количеству молекул, перешедших из пара в жидкость. Если некоторое количество вещества, находящегося в газообразном состоянии удалить из сосуда, то сразу же дополнительное количе-

ство вещества испарится, если же добавить – сконденсируется. Давление паров вещества в таком равновесном состоянии называют *давлением насыщенного пара*. Давление насыщенного пара вещества зависит только от температуры. Подобное равновесие устанавливается и между компонентами жидких растворов и их парами. В этом случае говорят о давлении насыщенного пара вещества над раствором.

Рассмотрим жидкий раствор, находящийся в равновесии со своим паром. Согласно условиям гетерогенного равновесия, химический потенциал каждого компонента жидкого раствора равен его химическому потенциалу в паре, равновесном с раствором

$$\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta} \quad (2.11)$$

Считая пары раствора идеальным газом, запишем уравнение для химического потенциала паров компонентов раствора

$$\mu_{i,\beta} = \mu_{i,\beta}^o + RT \ln p_i, \quad (2.12)$$

где p_i – парциальное давление компонента над раствором. Отсюда с учетом уравнения (2.11) следует, что

$$\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta}^o + RT \ln p_i. \quad (2.13)$$

Для химического потенциала любого чистого компонента раствора, находящегося в равновесии со своим паром можно записать аналогичное выражение

$$\mu_{i,\alpha}^o = \mu_{i,\beta}^o + RT \ln p_i^o, \quad (2.14)$$

где p_i^o – давление насыщенного пара чистого компонента, $\mu_{i,\alpha}^o$ – стандартный химический потенциал чистого компонента, то есть в данном случае стандартным состоянием компонента выбирается чистый компонент. Вычитая уравнение (2.14) из (2.13), получим выражение для химического потенциала компонента жидкого раствора

$$\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\alpha}^o + RT \ln \frac{p_i}{p_i^o}. \quad (2.15)$$

В 1887 г. Ф. Рауль экспериментально установил, что *давление насыщенного пара компонента раствора определяется произведением его мольной доли в растворе и давления его паров в чистом состоянии*

$$p_i = x_i p_i^o. \quad (2.16)$$

Это соотношение носит название *закона Рауля*. С учетом закона Рауля выражение для химического потенциала компонента раствора принимает вид

$$\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\alpha}^0 + RT \ln x_i, \quad (2.17)$$

то есть химический потенциал компонента раствора определяется его мольной долей и всегда ниже, чем в чистом состоянии, так как $0 < x_i < 1$ и $\ln x_i < 0$. Закон Рауля выполняется при невысоких концентрациях растворенных веществ. Подчинение поведения раствора закону Рауля является одним из признаков идеального раствора.

Уравнения (2.12) и (2.17) могут быть использованы для теоретического обоснования закона Генри. Так как при растворении компонент газовой смеси находится в равновесии с раствором, то этому отвечает равенство его химических потенциалов в газовой фазе и растворе, поэтому справедливо уравнение

$$\mu_{i,\beta}^0 + RT \ln p_i = \mu_{i,\alpha}^0 + RT \ln x_i,$$

из которого следует выражение

$$x_i = \exp\left(\frac{\mu_{i,\beta}^0 - \mu_{i,\alpha}^0}{RT}\right) p_i = k p_i,$$

совпадающее по форме с экспериментально установленной закономерностью, передаваемой уравнением (2.9).

Получим уравнения для расчета изменения основных термодинамических функций при образовании идеального раствора. В соответствии с уравнениями (2.16) и (2.17) при постоянных температуре и давлении образование одного моль раствора из чистых компонентов будет сопровождаться изменением энергии Гиббса

$$\begin{aligned} \Delta G &= \sum x_i \mu_{i,\delta-\delta} - \sum x_i \mu_{i,\beta-\beta}^0 = \sum x_i (\mu_i^0 + RT \ln p_i) - \sum x_i (\mu_i^0 + RT \ln p^0), \\ \Delta G &= \sum x_i RT \ln \frac{p_i}{p^0} = RT \sum x_i \ln x_i, \end{aligned} \quad (2.18)$$

где $\mu_{i,\beta-\beta}^0$ и $\mu_{i,\delta-\delta}$ – химический потенциал компонента в чистом состоянии и в растворе; p^0 и p_i – общее давление и парциальное давление компонента в газовой смеси, для жидкого раствора – давление насыщенного пара чистого компонента и парциальное давление компонента в насыщенном паре над раствором. Так как $\ln x_i < 1$, то и ΔG образования раствора будет иметь отрицательное значение. Это согласуется с тем фактом, что растворение является процессом самопроизвольным. Изменение энтропии при образовании раствора определим дифференцированием уравнения (2.18) по температуре

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -R \sum x_i \ln x_i, \quad (2.19)$$

а изменение энтальпии из известного соотношения $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$. Очевидно, что

$$\Delta H = 0. \quad (2.20)$$

Таким образом, при образовании идеального раствора движущей силой является увеличение энтропии, в то время как изменений энтальпии и внутренней энергии не происходит.

Для идеальных растворов твердых тел в жидкостях справедливо уравнение, полученное И. Ф. Шредером

$$\ln x_{2, \text{èä}} = \frac{\Delta \dot{H}_{i\text{è}}}{R} \frac{T - T_{i\text{è}}}{T T_{i\text{è}}}, \quad (2.21)$$

где $x_{2, \text{èä}}$ – мольная доля растворенного вещества в насыщенном растворе, $\Delta H_{i\text{è}}$ и $T_{i\text{è}}$ – теплота и температура его плавления, соответственно. Так как идеальные растворы – явление достаточно редкое, то и область применимости уравнения Шредера очень мала.

Более широкое применение для количественного описания растворимости имеет уравнение, полученное Дж. Гильдебрандом для так называемых регулярных растворов, при образовании которых $\Delta H \neq 0$, но $\Delta S = \Delta S_{\text{èä}}$:

$$\ln x_{2, \text{èä}} = \ln x_{2, \text{èä}} - \frac{\bar{V}_2}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (2.22)$$

где \bar{V}_2 – парциально-молярный объем растворенного вещества, δ – параметр растворимости Гильдебранда. Уравнение (2.22) хорошо описывает данные по растворимости газов в жидкостях. Для растворов твердых тел в жидкостях наблюдается качественное его согласие с экспериментальными данными.

Параметр растворимости Гильдебранда равен квадратному корню из величины когезионного давления (называемого также плотностью энергии когезии), которое является мерой межмолекулярных взаимодействий внутри вещества и характеризует количество энергии, связанной со всеми типами межмолекулярных взаимодействий в одном моле растворителя. Когезионное давление равно отношению молярной энтальпии испарения растворителя (до газа при нулевом давлении) к молярному объему вещества в жидком состоянии

$$\delta = \left(\frac{\Delta H_{\text{vap}} - RT}{V} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.23)$$

Свое название – параметр растворимости – эта величина получила в связи с тем, что согласно уравнению (2.22), растворимость вещества определяется близостью значений величин δ растворяемого вещества и растворителя, или их "подобием".

2.3. ПАРЦИАЛЬНО-МОЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА

Для вещества, находящегося в чистом состоянии, любое экстенсивное свойство, например, внутренняя энергия, энтальпия, объем, в общем случае обозначенные как Φ , определяются произведением молярного свойства (Φ^o) на количество вещества

$$\Phi = \Phi^o n. \quad (2.24)$$

Для растворов же экстенсивное свойство зависит не только от свойств чистых компонентов, но и от состава раствора. При внесении некоторого количества dn_i компонента в раствор при постоянстве температуры, давления и состава раствора экстенсивное свойство раствора изменится на величину $d\Phi_i$

$$d\Phi_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j,i \neq j} \cdot dn_i. \quad (2.25)$$

Значение приращения $d\Phi_i$ определяется производной

$$\bar{\Phi}_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j,i \neq j}, \quad (2.26)$$

называемой *парциально-молярным свойством данного компонента или парциально-молярной величиной* (ПМВ), которое равно изменению общего экстенсивного свойства системы при внесении в него одного моля данного вещества при постоянстве температуры, давления и состава системы.

Общее приращение экстенсивного свойства раствора при изменении количеств нескольких компонентов определяется суммой $d\Phi_i$

$$d\Phi = \sum d\Phi_i = \sum \bar{\Phi}_i dn_i. \quad (2.27)$$

Интегрирование последнего уравнения дает

$$\Phi = \sum \bar{\Phi}_i n_i, \quad (2.28)$$

Сравнение уравнений (2.24) и (2.28), показывает, что в термодинамике растворов ПМВ играют такую же роль, что и молярные величины при исследовании чистых веществ. Все уравнения термодинамики, выведенные для чистых веществ справедливы и для компонентов растворов, если заменить в них молярные величины на парциально-молярные. В общем слу-

чае $\bar{\Phi}_i \neq \Phi_i^o$, чем сильнее отличается поведение раствора от идеального, тем больше различие между $\bar{\Phi}_i$ и Φ_i^o . Парциально-молярные величины зависят от состава раствора. Очевидно, что важнейшая в химической термодинамике величина – химический потенциал – является парциально-молярной энергией Гиббса.

Продифференцируем уравнение (2.28)

$$d\Phi = \sum \bar{\Phi}_i dn_i + \sum n_i d\bar{\Phi}_i. \quad (2.29)$$

Сравнивая полученное выражение с уравнением (2.27), имеем

$$\sum n_i d\bar{\Phi}_i = 0. \quad (2.30)$$

Уравнение (2.30) является основным уравнением для ПМВ, называемое *уравнением Гиббса-Дюгема*. Оно свидетельствует о взаимной зависимости ПМВ компонентов раствора.

2.4. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Снижение химического потенциала вещества в растворе по сравнению с чистым компонентом обуславливает ряд свойств растворов, получивших название *коллигативные свойства*. К ним относят:

- 1) понижение давления пара растворителя над раствором;
- 2) понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем (криоскопический эффект);
- 3) повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем (эбуллиоскопический эффект);
- 4) осмос.

При невысоких концентрациях растворенных веществ эти свойства зависят только от свойств растворителя и частичной концентрации растворенных веществ (числа частиц растворенных веществ, находящихся в единице объема раствора).

Первое из коллигативных свойств для растворов нелетучих веществ может быть описано уравнением закона Рауля, записанным для растворителя

$$p_1 = p_1^o(1 - x_2),$$

где p_1^o , p_1 – давление насыщенного пара растворителя в чистом состоянии и над раствором, x_2 – мольная доля растворенного вещества. В общем виде для многокомпонентного раствора это уравнение имеет вид

$$p_1 = p_1^o \left(1 - \sum_{i=2} x_i\right), \quad (2.31)$$

откуда получаем

$$\frac{p_1^o - p_1}{p_1^o} = \sum_{i=2} x_i, \quad (2.32)$$

то есть *относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенных веществ*. Это другая формулировка закона Рауля. Очевидно, что для двухкомпонентного раствора уравнения (2.31) и (2.32) упрощаются до

$$p_1 = p_1^o x_1, \quad (2.33)$$

$$\frac{p_1^o - p_1}{p_1^o} = x_2. \quad (2.34)$$

Криоскопический эффект заключается в том, что при охлаждении раствора кристаллизация растворителя из него начинается при некоторой температуре T , более низкой, чем температура замерзания чистого растворителя T_o . Поскольку при кристаллизации растворителя из раствора в равновесии находятся твердый растворитель и жидкий растворитель в растворе при температуре T , то исходя из условия фазового равновесия можно записать

$$\mu_{1,\delta a}^o(T) = \mu_{1,\epsilon}^o(T) + RT \ln(1 - x_2). \quad (2.35)$$

При $x_2 \ll 1$ справедливо соотношение $\ln(1 - x_2) \approx -x_2$, поэтому

$$RTx_2 = \mu_{1,\epsilon}^o(T) - \mu_{1,\delta a}^o(T) = \Delta\mu_1^o(T). \quad (2.36)$$

Поскольку $\Delta\mu_1^o(T)$ равно разности химических потенциалов чистого растворителя в жидком и твердом состояниях, то эта величина отвечает изменению химического потенциала растворителя при плавлении:

$$RTx_2 = \Delta\mu_{1,i\bar{e}}^o(T). \quad (2.37)$$

Так как в двухкомпонентном растворе

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2, \quad (2.38)$$

то

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2} = -S; \quad \mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_2}$$

и из правила о независимости величины второй производной от порядка дифференцирования следует, что

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{p,n_2} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_1}\right)_{T,n_2} = -\bar{S}_1,$$

где \bar{S}_1 – парциально-молярная энтропия растворителя. При небольших концентрациях растворенного вещества можно считать, что \bar{S}_1 равна молярной энтропии чистого растворителя S_1^o , поэтому

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu_{1,i\bar{e}}}{\partial T} \right)_{p,n_2} = -\Delta S_{1,i\bar{e}}^o. \quad (2.39)$$

Поскольку криоскопический эффект наблюдается в условиях постоянства давления и состава раствора, то от частной производной в уравнении (2.39) можно перейти к обычной. Тогда, если температура T незначительно отличается от T_o , уравнение (2.39) можно проинтегрировать, считая изменение энтропии при плавлении растворителя величиной постоянной

$$\int_{T_o}^T d(\Delta \mu_{1,i\bar{e}}^o) = -\Delta S_{1,i\bar{e}}^o \int_{T_o}^T dT.$$

$\Delta \mu_{1,i\bar{e}}^o(T) - \Delta \mu_{1,i\bar{e}}^o(T_o) = \Delta \mu_{1,i\bar{e}}^o(T)$, так как при температуре кристаллизации чистого растворителя $\Delta \mu_{1,i\bar{e}}^o$ равно нулю. Поэтому

$$\Delta \mu_{1,i\bar{e}}^o(T) = -\Delta S_{1,i\bar{e}}^o(T - T_o) = \frac{\Delta H_{i\bar{e}}^o}{T_o}(T_i - T_o)$$

где $\Delta H_{i\bar{e}}^o$ – теплота плавления растворителя. Вводя величину понижения температуры кристаллизации растворителя

$$\Delta T_{\zeta\grave{a}i} = T_o - T > 0, \quad (2.40)$$

имеем

$$RTx_2 = \frac{\Delta H_{i\bar{e}}^o}{T_o} \Delta T_{\zeta\grave{a}i} \quad \text{и} \quad \Delta T_{\zeta\grave{a}i} = \frac{RT_o}{\Delta H_{i\bar{e}}^o} x_2.$$

Так как величина $\Delta T_{\zeta\grave{a}i}$ мала, то $T \approx T_o$, что окончательно дает

$$\Delta T_{\zeta\grave{a}i} = \frac{RT_o^2}{\Delta H_{i\bar{e}}^o} x_2, \quad (2.41)$$

то есть понижение температуры замерзания раствора определяется только свойствами растворителя и концентрацией растворенных веществ. В практической работе используют несколько иное уравнение, получаемое заменой мольной доли растворенного вещества на моляльность. Так как $x_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$, то при $m = n_2$, $n_1 = 1000 / M_1$, где M_1 – молярная масса растворителя; при малых концентрациях $n_1 \gg n_2$ и

$$\Delta T_{\zeta\grave{a}i} = \frac{RT_o^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \Delta H_{i\grave{e}}^{\hat{i}}} m \text{ или } \Delta T_{\zeta\grave{a}i} = \hat{E}_e m, \quad (2.42)$$

где \hat{E}_e – криоскопическая константа растворителя, равная понижению температуры замерзания одномоляльного раствора. Для воды эта величина равна $\hat{E}_e = 1.857$ К·кг/моль. Уравнение (2.42) лежит в основе криоскопического метода исследования растворов, основанного на определении температуры замерзания.

Кипение жидкости происходит при равенстве давления насыщенного пара жидкости и внешнего давления. Эбуллиоскопический эффект проявляется в том, что равенство внешнего давления и давления насыщенного пара растворителя над раствором наступает при температуре более высокой, чем температура кипения чистого растворителя. Совершенно аналогично, как и для криоскопического эффекта, можно получить выражение, связывающее повышение температуры кипения раствора со свойствами растворителя и концентрацией растворенного вещества. Вводя величину повышения температуры кипения

$$\Delta T_{\acute{e}\grave{e}i} = T - T_i > 0,$$

где T_o и T – температура кипения чистого растворителя и раствора, соответственно, имеем

$$\Delta T_{\acute{e}\grave{e}i} = \frac{RT_o^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \Delta H_{\acute{e}\grave{m}}^{\hat{i}}} m \text{ или } \Delta T_{\acute{e}\grave{e}i} = \hat{E}_y m, \quad (2.43)$$

где $\Delta H_{\acute{e}\grave{m}}^{\hat{i}}$ – теплота испарения растворителя, \hat{E}_y – эбуллиоскопическая константа растворителя, равная повышению температуры кипения раствора с содержанием растворенного вещества 1 моль/кг. Для воды эта величина равна $\hat{E}_y = 0.52$ К·кг/моль. Явление повышения температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем лежит в основе эбуллиоскопического метода исследования растворов.

Осмоз – явление перехода растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую чистый растворитель и раствор. В качестве полупроницаемой мембраны могут использоваться материалы как естественного происхождения (мочевой пузырь, стенки кишечника, оболочки клеток), так и искусственные (пленки коллодия, целлофана и др.). Одной из первых искусственных полупроницаемых мембран, пригодных для исследования водных растворов, была мембрана, приготовленная из ферроцианида меди, осажденного в порах керамического материала, например, из глины. Такая мембрана является проницаемой для воды, но не для больших молекул. Если при помощи такой мембраны разделить воду

и какой-нибудь водный раствор, то будет наблюдаться переход воды из чистого состояния в область раствора. Для предотвращения осмоса к раствору необходимо приложить некоторое внешнее давление, которое называется *осмотическим давлением* (π). С точки зрения термодинамики, осмос происходит вследствие более низкого, чем в чистой воде, химического потенциала воды в растворе. Согласно выведенным ранее соотношениям, химический потенциал воды в растворе и в чистом состоянии определяется следующими уравнениями:

в растворе:
$$\mu_1^{\delta-\delta} = \mu_1^{\circ}(T) + RT \ln(1 - x_2),$$

в чистом состоянии:
$$\mu_1 = \mu_1^{\circ}(T).$$

Очевидно, что в момент осмотического равновесия химические потенциалы растворителя в растворе и в чистом состоянии равны. Это возможно только при условии изменения химического потенциала растворителя в растворе за счет внешнего давления. Положению равновесия отвечает состояние, описываемое уравнением

$$\mu_1^{\circ}(T, p_o + \pi) + RT \ln(1 - x_2) = \mu_1^{\circ}(T, p_o)$$

или

$$-RT \ln(1 - x_2) = \mu_1^{\circ}(T, p_o + \pi) - \mu_1^{\circ}(T, p_o) = \Delta\mu_1^{\circ}(\pi), \quad (2.44)$$

где $\Delta\mu_1^{\circ}(\pi)$ – изменение стандартного химического потенциала растворителя за счет изменения давления на величину π .

Из уравнения (2.38) следует, что

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_{T, n_2, n_1} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, n_2, p} = \bar{V}_1,$$

где \bar{V}_1 – парциально-молярный объем растворителя.

При низких концентрациях растворенного вещества можно считать, что парциально-молярный объем растворителя близок к его молярному объему V_1° . Поэтому

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_{T, n_2, n_1} = V_1^{\circ}, \quad (2.45)$$

и

$$\Delta\mu_1^{\circ}(\pi) = \int_0^{\pi} V_1^{\circ} dp = V_1^{\circ} \pi. \quad (2.46)$$

Объединяя уравнения (2.44) и (2.46), получаем выражение, выполняющееся для идеальных растворов любой концентрации

$$-RT \ln(1 - x_2) = V_1^0 \pi. \quad (2.47)$$

Так как $x_2 \ll 1$, то $\ln(1 - x_2) \approx -x_2$, и

$$\pi = \frac{RT}{V_1^0} x_2. \quad (2.48)$$

Проводя ряд приближений $x_2 \approx n_2 / n_1$, $n_1 \cdot V_1^0 \approx V_{\delta - \delta a}$, получим хорошо известное уравнение Вант-Гоффа, установленное экспериментально в 1886 г.

$$\pi = \frac{n_2}{V_{\delta - \delta a}} RT = \tilde{n}_2 RT, \quad (2.49)$$

c_2 – молярность растворенного вещества.

Из уравнения (2.49) видно, что осмотическое давление не зависит от природы растворенного вещества, а зависит только от числа его частиц в единице объема раствора и от температуры. Так как это уравнение получено в предположении идеальности раствора и малой концентрации растворенного вещества, то оно и справедливо только для этих случаев. Уравнение (2.49) по форме совпадает с уравнением состояния идеального газа, однако, несмотря на их сходство, проведение аналогии между поведением вещества в растворе и в газовом состоянии не правомочно. Давление, создаваемое газом, является результатом ударов его молекул о стенки сосуда. Аналогичное объяснение возникновения осмотического давления не выдерживает критики. Осмотическое давление (в отличие от давления газа) проявляется только при наличии полупроницаемой мембраны.

При осмосе молекулы растворителя преимущественно движутся через мембрану в том направлении, где концентрация частиц вещества больше, а концентрация растворителя меньше. В результате этого происходит всасывание растворителя в ту часть системы, где концентрация частиц вещества больше. Если осмотическое давление у растворов одинаковое, то они называются *изотоническими* и между ними происходит подлинно равновесный обмен растворителем. В случае контакта двух растворов с разным осмотическим давлением *гипертоническим* раствором называется тот, у которого осмотическое давление больше, а *гипотоническим* – раствор с меньшим осмотическим давлением. Гипертонический раствор всасывает растворитель из гипотонического раствора, до тех пор, пока концентрации вещества в контактирующих растворах не сравняются.

Осмоз имеет большое значение для растительных и животных организмов, способствуя снабжению клеток и межклеточных структур водой. Возникающее при этом осмотическое давление обеспечивает *тургор* кле-

ток, то есть их упругость. Наличие воды необходимо для нормального течения различных процессов. У клетки или оболочка, или прилегающая к ней плазмалемма обладают свойствами полупроницаемой мембраны.

Если поместить клетки в дистиллированную воду, то вначале происходит их набухание, а затем и разрыв оболочек – *лизис*. Так, например, эритроциты окрашивают воду в красный цвет вследствие разрыва их оболочек – *гемолиза*. В растворах с высокой концентрацией солей происходит сморщивание клеток из-за потери воды – *плазмолиз*. Это явление используется, например, при консервировании пищевых продуктов путем добавления больших количеств соли или сахара. Микроорганизмы подвергаются плазмолизу и становятся нежизнеспособными или погибают.

Осмотическое давление крови здорового человека постоянно и составляет 740-780 кПа (7.4-7.8 атм) при 37 °С. Оно обусловлено главным образом присутствием в крови катионов и анионов неорганических солей, и в меньшей степени – наличием коллоидных частиц и белков. Присутствие в плазме крови форменных элементов (эритроцитов, лейкоцитов, тромбоцитов и кровяных пластинок) почти не влияет на осмотическое давление. В медицинской и фармацевтической практике изотоническими (физиологическими) растворами называют растворы, характеризующиеся таким же осмотическим давлением, как и плазма крови. Такими, например, являются 0.15 моль/л (0.9% масс.) раствор NaCl и 0.3 моль/л (5% масс.) раствор глюкозы. Во всех случаях, когда в кровяное русло, мышечную ткань, спинномозговой канал и т.д. с терапевтическими целями вводят растворы, то для того, чтобы эта процедура не привела к "осмотическому конфликту", используют изотонические растворы. Если, например, внутривенно ввести раствор, гипертонический по отношению к крови, то вследствие осмоса эритроциты будут подвергаться плазмолизу. Если же вводимый раствор гипотоничен по отношению к крови, то наблюдается "осмотический шок" и вследствие осмоса может произойти разрыв эритроцитарных оболочек – гемолиз. Начальная стадия гемолиза происходит при местном снижении осмотического давления до 360-400 кПа (3.7-3.9 атм), а полный гемолиз – при 260-300 кПа (2.5-3.0 атм). Иногда, впрочем, в медицине применяют и гипертонические растворы. Например, при глаукоме (характеризующейся повышением внутриглазного давления) гипертонический раствор, введенный в вену, "оттягивает" избыток влаги из передней камеры глаза. В хирургии применяют гипертонические повязки, в виде марли, смоченной в гипертонических растворах NaCl, которые вводят в гнойные раны. При этом осмотический поток из раневой жидкости направляется по марле наружу, вследствие чего рана очищается от микроорганизмов, продуктов распада, гноя. В некоторых случаях для этих же целей используют этиловый спирт или его кон-

центрированные водные растворы, которые гипертоничны относительно живых тканей. На этом основано их дезинфицирующее действие, так как они способствуют плазмолизу бактерий и микроорганизмов. Действие слабительных средств – горькой соли $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – также основано на явлении осмоса. Эти соли плохо всасываются через стенки кишечника, поэтому они создают в нем гипертоническую среду и вызывают поступление в кишечник большого количества воды через его стенки, что приводит к послабляющему действию. Конечно же, распределение и перераспределение воды в организме происходит и по другим более специфическим механизмам, но осмос играет в этих процессах ведущую роль.

В тканях растений осмотическое давление составляет от 5 до 20 атм, а у растений пустынь доходит до 170 атм. Для роста и развития растительных организмов имеет большое значение соотношение между осмотическими давлениями почвенного раствора и клеточного сока. Растение может нормально развиваться лишь тогда, когда осмотическое давление клеточного сока больше осмотического давления почвенного раствора, так как осмос – главная сила, обеспечивающая движение воды в растениях и ее подъем от корней до вершины. Клетки листьев, теряя воду, осмотически всасывают ее из клеток стебля, а последние – из клеток корня, берущих воду из почвы.

Коллигативные свойства растворов определяются только свойствами растворителя (криоскопической и эбуллиоскопической константами, молярными массой и объемом) и концентрацией растворенного вещества. Это используется для экспериментального определения молекулярных масс растворенных веществ. Сравним чувствительность этих методов для водного раствора с концентрацией $m = 0.001$ моль/кг. Для такого раствора величина наблюдаемых эффектов будет равна:

– криоскопия: $\Delta T_{\text{çàì}} \approx 0.002$ К;

– эбуллиоскопия: $\Delta T_{\text{éèì}} \approx 0.0005$ К;

– осмотическое давление: $\pi \approx 0.024$ атм = 250 мм водного столба.

Понятно, что из этих трех величин наиболее точно может быть измерена последняя. Поэтому осмометрия и нашла достаточно широкое применение для определения молекулярных масс. В практической работе исходят из уравнения Вант-Гоффа для осмотического давления. Если использовать весовую концентрацию растворенного вещества ($c'_2 = c_2 M_2$, г/м³, где M_2 – молярная масса растворенного вещества), то из уравнения (2.49) следует, что величина приведенного осмотического давления π/c'_2 ,

должна быть постоянной для растворов с различной концентрацией растворенного вещества

$$\frac{\pi}{c'_2} = \frac{RT}{M_2}. \quad (2.50)$$

Реально это соотношение выполняется только в очень разбавленных растворах. В достаточно же концентрированных растворах, наблюдается зависимость этой величины от концентрации, обусловленная взаимодействием между молекулами растворенного вещества. В этом случае используют уравнение

$$\frac{\pi}{c'_2 RT} = \frac{1}{M_2} + Ac'_2, \quad (2.51)$$

где A – эмпирическая константа. Экстраполяцией линейного графика уравнения (2.51) на нулевое значение концентрации, находят значение молекулярной массы. Область применения осмометрии для определения молекулярных масс ограничивается тем фактором, что концентрация вещества должна быть не ниже 10^{-4} - 10^{-5} моль/л, что недостижимо для очень больших молекул, для низкомолекулярных же веществ очень трудно подобрать соответствующую мембрану. Поэтому область применения осмометрических измерений с целью определения молекулярной массы растворенного вещества лежит в интервале от 10 тыс. до 500 тыс. относительных единиц массы.

2.5. РЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ. АКТИВНОСТЬ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА.

Закон Рауля часто не выполняется, что связано с различным взаимодействием между одинаковыми и разнородными молекулами. На практике наблюдаются положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля. Если взаимодействие разнородных молекул в растворе слабее, чем в чистых веществах, то наблюдаются положительные отклонения – давление паров над раствором оказывается выше, чем в идеальном растворе, так как для перевода молекулы из раствора в пар необходима меньшая энергия. Аналогично этому, при более сильном, в сравнении с чистыми компонентами, взаимодействии молекул в растворе, давление паров над раствором будет ниже, чем следует из закона Рауля. Растворы, не подчиняющиеся закону Рауля, называют *реальными* или *неидеальными*. На рис. 2.1. приведены зависимости давления над раствором для идеаль-

ного раствора и раствора с положительными отклонениями от закона Рауля.

Для растворов, подчиняющихся закону Рауля, зависимость давления насыщенного пара имеет линейный характер, в то время как в реальных растворах она может быть нелинейной и даже иметь минимум или максимум.

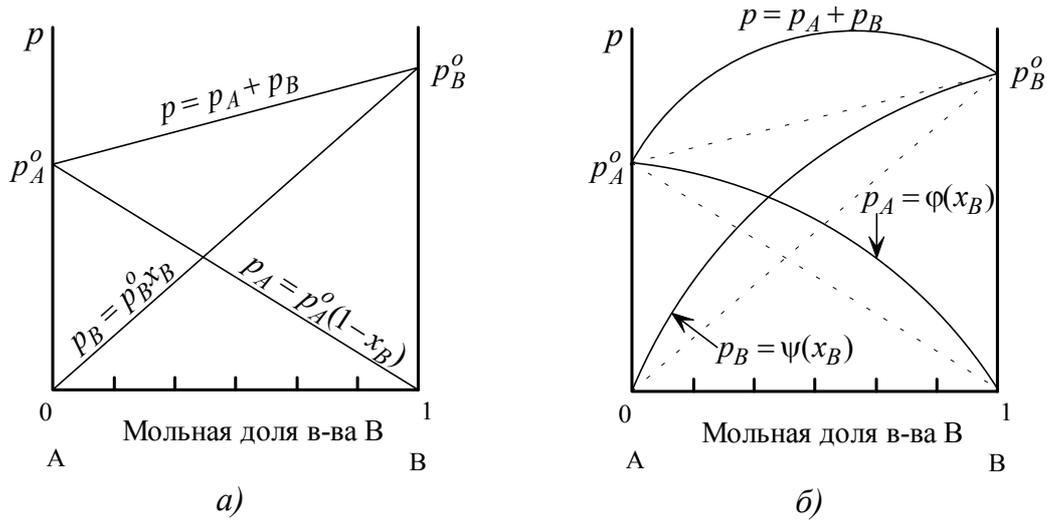


Рис. 2.1. Зависимость давления насыщенного пара над раствором от состава раствора для случаев: а) раствор подчиняется закону Рауля, б) раствор с положительными отклонениями от закона Рауля.

При описании свойств неидеальных растворов используют *метод активностей* – прием, аналогичный методу летучести, используемому при описании поведения реальных газов. В качестве определения активности используют уравнение для химического компонента раствора. По определению принимают, что в идеальном растворе

$$\mu_i(T, p, \tilde{n}_i, \tilde{n}_0, \hat{a}) = \mu_i^0(T, p) + RT \ln \frac{p_i}{p_i^0} = \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i, \quad (2.52)$$

а в реальном растворе

$$\mu_i(T, p, \tilde{n}_i, \tilde{n}_0, \hat{a}) = \mu_i^0(T, p) + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = \mu_i^0(T, p) + RT \ln a_i, \quad (2.53)$$

где a_i – активность i -го компонента раствора. Активность является функцией температуры, давления и состава раствора. Активность можно назвать эффективной концентрацией, поскольку она является той функцией, которая при подстановке вместо концентрации в уравнения идеальных растворов позволяет описывать термодинамические свойства реаль-

ных растворов. Активность представляют как произведение концентрации компонента на его коэффициент активности:

$$a_i = x_i \cdot \gamma_i. \quad (2.54)$$

Понятно, что коэффициент активности при этом является мерой отклонения свойств компонента от идеальности и определяется величиной изобарно-изотермической работы переноса компонента из данного раствора в идеальный с такой же концентрацией

$$RT \ln \gamma_i = \mu_{i, \text{раствор}} - \mu_{i, \text{идеальный}}. \quad (2.55)$$

В случае идеального раствора коэффициент активности компонента равен единице. При положительных отклонениях от закона Рауля $\gamma_i > 1$, при отрицательных – $\gamma_i < 1$. Анализ уравнения (2.53), являющегося определением активности, показывает, что *активность компонента раствора является его относительной летучестью*, то есть отношением его летучести в данном растворе к летучести в некотором стандартном состоянии. Стандартным состоянием называют такое состояние, когда $\mu_i = \mu_i^0$, то есть при $a_i = 1$. Метод стандартных состояний нашел большое применение в термодинамике растворов. Выбор стандартного состояния – это способ определения величины стандартного потенциала компонента μ_i^0 , то есть выбор точки отсчета для вычисления зависимости химического потенциала компонентов от состава раствора. Для разных типов растворов удобными оказываются различные стандартные состояния. Так для неограниченно смешивающихся жидкостей применяют *симметричную систему отсчета*, в которой для каждого компонента $\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$. При изучении рас-

творов электролитов применяется *несимметричная система отсчета*, в которой для растворенного вещества $\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1$, в то время как для раство-

рителя $\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$. Очевидно, что в случае симметричной системы стан-

дартным состоянием компонентов является состояние чистого вещества. При несимметричной стандартизации стандартным состоянием растворителя является чистое состояние, а для растворенного вещества – состояние в гипотетическом бесконечно разбавленном растворе, с активностью, равной единице. В принципе, выбор стандартного состояния произволен, и определяется соображениями удобства. Следует только помнить, что сопоставление термодинамических характеристик компонентов раствора можно производить лишь тогда, когда они отнесены к одному и тому же стандартному состоянию.

2.6. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ – ПАР. ЗАКОНЫ КОНОВАЛОВА

Согласно закону Рауля для давления насыщенного пара над двухкомпонентным раствором можно записать:

$$p = p_1 + p_2 = p_1^o(1 - x_2) + p_2^ox_2. \quad (2.56)$$

При этом содержание второго компонента в паре (y_2) будет равно

$$y_2 = p_2 / p = p_2^ox_2 / (p_1^o + (p_2^o - p_1^o)x_2). \quad (2.57)$$

Очевидно, что y_2 и x_2 будут совпадать только при условии равенства давлений насыщенного пара чистых компонентов. Если $p_1^o < p_2^o$, то y_2 будет больше, чем x_2 , если же $p_1^o > p_2^o$, то $y_2 < x_2$. Иными словами, если давления паров чистых компонентов идеального раствора различаются, то пар всегда будет обогащен по сравнению с жидкостью более летучим компонентом. Эта закономерность носит название первого закона Д. П. Коновалова: *насыщенный пар обогащен тем компонентом, прибавление которого увеличивает общее давление*. При нагревании жидкости парообразование становится более интенсивным, а при температуре, когда давление паров над раствором становится равным внешнему, в системе начинается процесс кипения, при котором жидкость и ее насыщенный пар находятся в равновесии. Так как давление насыщенного пара раствора зависит от состава раствора, то при постоянном внешнем давлении наблюдается и зависимость температуры кипения раствора от его состава: чем выше давление насыщенного пара, тем ниже температура кипения. Состояние двухкомпонентной системы принято изображать графически на диаграммах кипения, простейшие виды которых приведены на рис. 2.2. Поле диаграмм кипения содержит две линии: линию жидкости – зависимость температуры кипения жидкости от ее состава и линию пара – зависимость температуры кипения жидкости от состава равновесного с ней пара. Каждая точка диаграммы, называемая *фигуративной точкой*, соответствует определенному состоянию системы. Если фигуративная точка системы находится ниже линии жидкости, то равновесным состоянием системы будет жидкость, если же фигуративная точка лежит выше линии пара, то равновесным состоянием системы будет пар. Между линиями жидкости и пара заключена область двухфазных равновесий жидкость-пар. Состав находящихся в равновесии жидкости и пара определяется точками пересечения линий пара и жидкости с горизонтальной линией (*нодой*), проведенной через фигуративную точку системы. Диаграмма, изображенная на рис. 2.2 а справедлива для систем близких к идеальным или с незначительными отклонениями от закона Рауля. Для произвольно выбранной системы с содержанием компонента В, равным x_0 ,

кипение начинается при температуре T_1 , а заканчивается при T_3 . При температуре T_2 в равновесии находятся жидкий раствор состава $x_{\text{ж}}$ и пар состава x_i , причем если $T_{\text{ж},A} > T_{\text{ж},B}$, то $x_i > x_{\text{ж}}$. Эта закономерность позволяет сформулировать первый закон Коновалова в другой форме: *насыщенный пар обогащен тем компонентом, который имеет более низкую температуру кипения*. Различие составов жидкости и равновесного ей пара лежит в основе разделения жидкостей перегонкой. При кипении в пары переходит преимущественно более низкокипящий компонент и жидкость обогащается высококипящим компонентом, если затем охладить эти пары, то их конденсат будет еще более обогащен высококипящим компонентом, а оставшийся пар – низкокипящим. При многократном повторении процессов испарения и конденсации можно достигнуть достаточно полного разделения компонентов жидкой смеси. На практике это реализуется в ректификационных колоннах. Если в системе наблюдаются значительные отклонения от закона Рауля, то на зависимости температуры кипения системы от состава могут появляться экстремальные точки, причем максимум наблюдается при отрицательных отклонениях от закона Рауля, минимум – при положительных. Такому типу систем соответствует диаграмма, приведенная на рис. 2.2 б; для них справедлив второй закон Коновалова: *в точках экстремума температуры кипения (общего давления) составы жидкости и пара одинаковы*. В соответствии с этим законом при определенном составе раствора его насыщенный пар будет иметь одинаковый с ним состав, и кипение раствора будет происходить при постоянной температуре. Это явление получило название *азеотропии*, а раствор такого состава называют *азеотропным*. Очевидно, что разделение такого раствора на чистые компоненты обычной перегонкой невозможно. Если же состав исходной системы отличен от $x_{\text{аз}}$, то поведение раствора подобно рассмотренной на рис. 2.2 а системе, с той лишь разницей, что вместо чистых компонентов при его перегонке выделяются азеотроп и один из компонентов. Другое отличие состоит в том в области составов жидкой фазы $x < x_{\text{аз}}$ пар обогащен компонентом А, а в области $x > x_{\text{аз}}$ – компонентом В. Состав азеотропной смеси зависит от природы компонентов и внешнего давления. На этом основан один из методов разрушения нежелательных азеотропных смесей. Другой метод их разделения – добавление третьего компонента, присутствие которого либо предотвращает образование азеотропов, либо при перегонке он увлекает за собой практически полностью один из компонентов.

Диаграммы кипения двухкомпонентных систем позволяют определить относительные количества фаз, находящихся в равновесии. Пусть имеется n моль раствора с содержанием компонента В, равным x_0 . При

его нагревании до температуры T_2 в равновесии будут находиться раствор состава x_{α} и пар состава x_i (рис. 2.2 а). Обозначим количество веществ А и В, находящихся в жидкости через n_{α} , а в паре – через n_i .

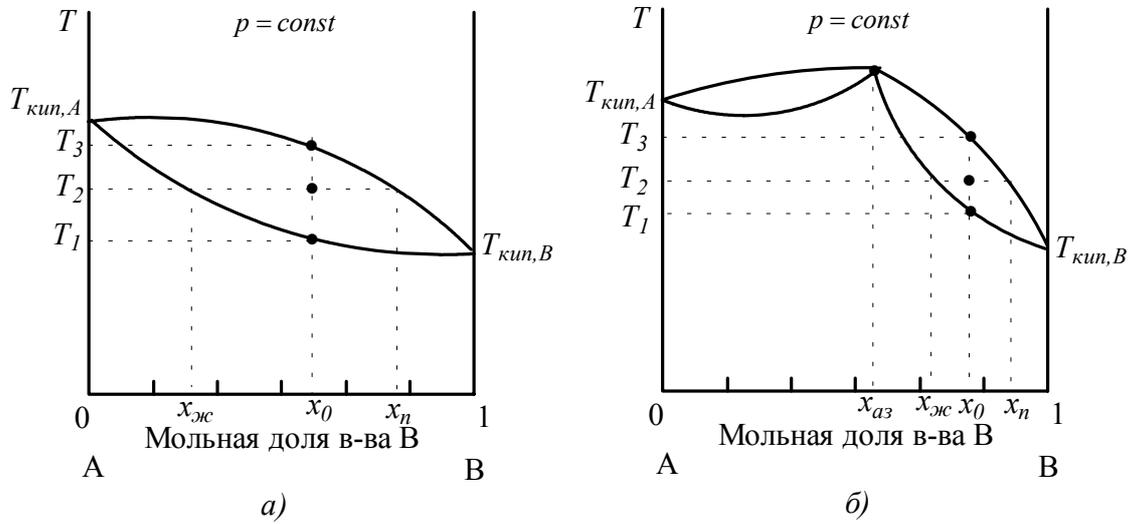


Рис. 2.2. Диаграммы кипения для системы с образованием раствора, близкого к идеальному (а) и для системы с максимумом температуры кипения (б).

Тогда количество вещества В, находящееся в жидкости будет равно $\tilde{\delta}_{\alpha} \cdot n_{\alpha}$, а в паре – $\tilde{\delta}_i \cdot n_i$. Очевидно, что сумма этих количеств равна содержанию вещества В в исходном растворе

$$\tilde{\delta}_{\alpha} n_{\alpha} + \tilde{\delta}_i n_i = x_0 n.$$

С использованием очевидного равенства $n_{\alpha} + n_i = n$ имеем

$$\tilde{\delta}_{\alpha} n_{\alpha} + \tilde{\delta}_i n_i = x_0 n_{\alpha} + x_0 n_i,$$

$$n_i (\tilde{\delta}_i - x_0) = n_{\alpha} (x_0 - \tilde{\delta}_{\alpha}) \text{ и}$$

$$\frac{n_i}{n_{\alpha}} = \frac{x_0 - \tilde{\delta}_{\alpha}}{\tilde{\delta}_i - x_0}. \quad (2.58)$$

Полученное выражение позволяет определить соотношение количеств сосуществующих в равновесии фаз и носит название *правила рычага*. Так как величины $\tilde{\delta}_i - x_0$ и $x_0 - \tilde{\delta}_{\alpha}$ пропорциональны длинам отрезков на диаграмме, то это правило можно сформулировать следующим образом: *количества сосуществующих фаз обратно пропорциональны длинам отрезков, на которые фигуративная точка системы делит ноду*. Если на диаграмме состав системы выражен в массовых долях, то правило рычага определяет отношение масс сосуществующих в равновесии фаз.

2.7. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Экспериментально установлено, что в растворах некоторых веществ их концентрация, определенная на основе измерения коллигативных свойств, оказывается отличной от концентрации, рассчитанной исходя из приготовления раствора. Для этих веществ формально выполняются равенства

$$\pi = i\tilde{n}RT, \quad \Delta T_{\text{эв}} = i\hat{E}_y m, \quad \Delta T_{\text{за}} = i\hat{E}_e m,$$

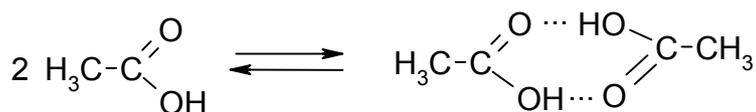
где i – поправочный коэффициент, называемый *изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа*.

Так как коллигативные свойства растворов при небольших концентрациях зависят только от частичной концентрации, следовательно реально в растворах этих веществ число частиц иное, чем предполагается исходя из количества вещества, взятого для приготовления раствора. Для объяснения этого факта используются представления о процессах межмолекулярных взаимодействий в растворах. Физический смысл изотонического коэффициента заключается в отношении

$$i = \text{число частиц вещества в растворе} / \text{число частиц исходного вещества}.$$

В соответствии с величиной коэффициента i говорят о протекании в растворе процесса диссоциации или ассоциации.

Ассоциация наблюдается, если молекулы растворенного вещества лучше взаимодействуют между собой, чем с молекулами растворителя. В результате ассоциации число частиц в растворе оказывается меньше, чем предполагается в отсутствие взаимодействия между ними. Например, для уксусной кислоты характерна димеризация



за счет образования водородной связи, поэтому в некоторых растворителях она образует растворы, для которых $i < 1$.

Для растворов неэлектролитов, молекулы которых не диссоциируют и мало склонны к ассоциации, $i \approx 1$.

В тех случаях, когда $i > 1$, говорят о диссоциации растворенного вещества. Согласно теории электролитической диссоциации С. Аррениуса, разработанной в 1883-1887 г.г., в таких растворах происходит самопроизвольный распад молекул растворенного вещества на более мелкие заряженные частицы – ионы. *Вещества, распадающиеся в растворе на ионы, называют электролитами. Процесс распада молекул в растворе на ионы называют электролитической диссоциацией.* В зависимости от природы электролита из одной его молекулы могут образоваться два иона – это *биннарные электролиты*, например, NaCl, CuSO₄, три иона – это *тернарные*

электролиты (Na_2SO_4 , BaCl_2), четыре иона – это *квартернарные электролиты* (NaH_2PO_4 , AlCl_3).

Электролитическая диссоциация является обратимым процессом. Это означает, что в растворе наряду с ионами могут находиться и молекулы растворенного вещества. Для количественного описания процесса диссоциации используют величину *степени диссоциации*, которая равна отношению числа распавшихся молекул к общему числу молекул вещества в растворе

$$\alpha = N / N_0. \quad (2.59)$$

Вещества, полностью диссоциирующие на ионы с $\alpha = 1$, называют сильными электролитами. Если степень диссоциации $\alpha < 0.03$, то электролит относят к слабым. Степень диссоциации зависит от концентрации электролитов, поэтому для количественного описания процесса диссоциации используют константу равновесия. Например, для одноосновной кислоты равновесие диссоциации можно записать в виде



Константа этого равновесия определяется выражением

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}. \quad (2.60)$$

Для сильных электролитов константа диссоциации $K > 10^{-2}$, для электролитов средней силы $10^{-4} < K < 10^{-2}$, для слабых электролитов $K < 10^{-5}$. Следует помнить, что понятие сильных и слабых электролитов относится не к самому веществу, а к его состоянию в данном растворе, поскольку одно и то же вещество в зависимости от растворителя может диссоциировать как сильно, так и незначительно. Так, если сам растворитель обладает выраженными кислотными свойствами, то сила растворенных в нем кислот будет уменьшаться. Например, сильные в водных растворах хлороводород и серная кислота в уксуснокислом растворе являются кислотами слабыми. Чем больше сродство растворителя к протону, тем больше сила растворенных в нем кислот, поэтому в жидком аммиаке многие слабые в воде кислоты становятся сильными.

Можно показать, что для слабого бинарного электролита константа и степень диссоциации связаны соотношением, носящем название *закона разведения Оствальда*

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}, \quad (2.61)$$

где \tilde{n} – начальная концентрация вещества в растворе. Степень диссоциации сильно зависит от диэлектрической проницаемости растворителя, ее

снижение приводит к усилению кулоновского взаимодействия между ионами и, следовательно, к уменьшению степени диссоциации.

Все вещества, диссоциирующие в растворе, можно разделить на две группы: *ионофоры* – кристаллическая решетка которых состоит из ионов, и *ионогены* – молекулы которых распадаются на ионы лишь в растворе. Очевидно, что для разрыва химических связей в молекулах ионогенов или для разрушения кристаллической решетки ионофоров, необходима значительная энергия. Например, энергия связей в решетке хлорида калия составляет около 5000 кДж/моль. Происхождение энергии, которая расходуется на разрушение этих связей классическая теория электролитической диссоциации С. Аррениуса назвать не могла. По современным воззрениям эта энергия выделяется в результате *сольватации* – процесса взаимодействия растворяемого вещества с растворителем. В случае водных растворов этот процесс носит название *гидратации*. Наиболее простое описание процесса, происходящего при растворении ионного кристалла, можно представить себе следующим образом. Молекулы полярного растворителя, являющиеся диполями, при контакте с поверхностью кристалла вступают в электростатическое ион-дипольное взаимодействие с ионами кристалла. В результате этого возникает упорядочение молекул воды вокруг иона и возникает равнодействующая сил, стремящаяся "вытащить" ион из решетки и перевести его в раствор. Молекулы воды, упорядоченные электрическим полем иона, образуют сольватную оболочку иона, причем часть из них при его движении перемещается вместе с ним. Это так называемая первичная сольватная оболочка. Прочное связывание молекул растворителя с ионом возможно не только за счет электростатического взаимодействия, но и как результат химического взаимодействия по типу комплексообразования за счет сил так называемой остаточной валентности.

2.8. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

2.8.1. Диссоциация воды

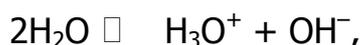
Вода является слабым электролитом и незначительно диссоциирует на ионы



Этот процесс описывается константой диссоциации

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (2.62)$$

Реально в водных растворах протоны существуют в виде ионов гидроксония, то есть уравнение диссоциации воды следовало бы записывать так



однако, для простоты изложения, в дальнейшем мы будем вместо ионов гидроксония записывать ионы водорода. Так как степень диссоциации воды невелика, то активность воды в ходе диссоциации не изменяется, поэтому в практической работе используют не константу равновесия диссоциации, а ионное произведение

$$K_w = K \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}. \quad (2.63)$$

Значение ионного произведения воды зависит только от температуры и не зависит от добавок электролитов, в том числе кислот и оснований. При 25 °C $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$. Очевидно, что при этом в чистой воде равновесные концентрации ионов водорода и гидроксила одинаковы и равны 10^{-7} . Обычно содержание этих ионов в воде представляют не в виде концентраций (активностей), а как их отрицательный десятичный логарифм

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \approx -\lg[\text{H}^+], \quad (2.64)$$

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-} \approx -\lg[\text{OH}^-]. \quad (2.65)$$

В уравнениях (2.64) и (2.65) квадратные скобки означают равновесные концентрации соответствующих ионов. Понятно, что

$$\text{pH} + \text{pOH} = -\lg K_w = 14.$$

При $\text{pH} = 7$ концентрации ионов H^+ и OH^- равны, такие растворы называют нейтральными; при $\text{pH} < 7$ среда является кислотой, при $\text{pH} > 7$ – щелочной. Очевидно, что значения pH могут быть меньше единицы или больше 14, это соответствует очень кислотной или очень щелочной среде. Точка нейтральности меняется при изменении температуры, так как меняется величина K_w . Например, при 100 °C $K_w \approx 1 \cdot 10^{-12}$ и нейтральной среде соответствует $\text{pH} = 6$.

Величина pH среды значительно влияет на характер протекания биологических процессов. Для многих растений существует определенное значение водородного показателя, благоприятного для жизнедеятельности. Даже небольшое отклонение величины pH от этого значения может привести к гибели организма. То же относится и к процессам, протекающим внутри организмов. Большинство ферментов проявляет свою активность только в узком интервале значений pH .

2.8.2. Гидролиз. Произведение растворимости

В водных растворах, содержащих соли слабых кислот и оснований, протекает процесс гидролиза, приводящий к появлению в растворе в свободном виде кислоты или основания. Например, в растворах ацетата натрия устанавливается равновесие



характеризуемое константой гидролиза

$$K_h = \frac{a_{\text{HAc}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{Ac}^-}}, \quad (2.66)$$

в которую внесена и остающаяся постоянной концентрация молекул воды. Если домножить числитель и знаменатель этой дроби на активность ионов водорода, то получим другое выражение для константы гидролиза

$$K_h = \frac{a_{\text{HAc}} \cdot a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{Ac}^-} \cdot a_{\text{H}^+}} = \frac{K_w}{K_A}, \quad (2.67)$$

где K_A – константа диссоциации кислоты. Аналогично можно показать, что для солей слабых оснований

$$K_h = \frac{K_w}{K_B}, \quad (2.68)$$

где K_B – константа диссоциации основания. Для солей, образованных слабыми кислотой и основанием, константа гидролиза определяется выражением

$$K_h = \frac{K_w}{K_B K_A}. \quad (2.69)$$

Уравнения (2.67)-(2.69) показывают, что чем слабее кислота и основание, образующие соль, тем сильнее протекает гидролиз этой соли.

В растворах, содержащих малорастворимый электролит, устанавливается равновесие между кристаллической фазой и ионами в растворе, характеризуемое равенством химических потенциалов твердой соли и образующих ее ионов в растворе. Константа этого равновесия для бинарного электролита, например, хлорида серебра, имеет вид

$$K = \frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}}. \quad (2.70)$$

Так как активность соли постоянна, то ее можно перенести в левую часть уравнения. Окончательно имеем выражение

$$K_{sp} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = \text{const}, \quad (2.71)$$

где K_{sp} – величина, называемая произведением растворимости. Так как K_{sp} величина постоянная, то уравнение (2.71) позволяет объяснить резкое снижение растворимости соли при прибавлении вещества, имеющего одноименные с малорастворимой солью ионы, а также небольшое увеличение растворимости при добавлении солей, не содержащих одноименных ионов.

2.8.3. Буферные растворы

Буферными называют растворы, значение рН которых мало изменяется при небольших добавках сильных кислот или оснований, а также при разбавлении раствора. Обычно такой раствор содержит слабую кислоту (основание) и ее соль, образованную сильным основанием (кислотой). Например, уксусная кислота и ацетат натрия. Величину рН буферного раствора приближенно можно рассчитать из следующих соображений. Равновесие диссоциации слабой кислоты



характеризуется константой диссоциации, определяемой уравнением (2.60), которое для разбавленных растворов может быть записано в виде

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Так как соли являются сильными электролитами, то диссоциация кислоты в присутствии ее соли будет практически подавлена, поэтому равновесная концентрация ее молекул будет равна начальной, а концентрация анионов кислоты – начальной концентрации соли. Отсюда получаем уравнение

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \text{ и } \text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \text{pK} - \lg \frac{c_{\text{HA}}^0}{c_{\text{MeA}}^0}, \quad (2.72)$$

из которого видно, что кислотность буферного раствора зависит не от абсолютных концентраций соли и кислоты, а от их соотношения. При разбавлении раствора это соотношение остается неизменным, что и обеспечивает постоянство величины рН. При прибавлении к буферному раствору сильной кислоты ионы водорода, образующиеся при ее диссоциации, связываются с анионами соли, давая молекулы слабой кислоты. При прибавлении же сильного основания гидроксильные ионы, образующиеся при его диссоциации, нейтрализуются кислотой с образованием соли. Таким образом, изменения рН, связанные с добавлением кислот или щелочей сглаживаются; говорят, что раствор проявляет *буферное действие*. Спо-

способность раствора к поддержанию постоянства pH количественно характеризуют величиной буферной емкости. *Буферная емкость – количество моль сильной кислоты или щелочи, которое нужно добавить к одному литру раствора для изменения величины его pH на единицу*

$$\beta = \frac{db}{dpH}. \quad (2.73)$$

Буферная емкость увеличивается с ростом концентрации компонентов и зависит от соотношения концентраций кислоты и ее соли, принимая максимальное значение при их равенстве.

Так как внутренние среды живых организмов являются водными растворами, то очевидно, что величина pH внутренних сред оказывает мощное воздействие на жизнедеятельность клеток, тканей, органов и организма в целом. Величина pH этих внутренних сред характеризуется значительной устойчивостью и постоянством. Это обеспечивается буферными системами организма. Кровь человека характеризуется значением pH, колеблющемся от 7.3 до 7.45. Уже небольшого сдвига pH от нормы в ту или иную сторону достаточно, чтобы вызвать значительные отклонения от нормальной жизнедеятельности. Кровь является сложной буферной системой. Основными буферными системами организма являются гидрокарбонатная, гемоглобиновая, фосфатная и белковая. Главную роль при поддержании постоянства pH крови играет гидрокарбонатная буферная система и, следовательно, в основном величина pH крови обуславливается наличием в ней угольной кислоты и гидрокарбоната натрия.

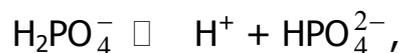
Гидрокарбонатная буферная система образуется при взаимодействии диоксида углерода с водой, в результате чего устанавливается равновесие



характеризуемое константой, равной $4.45 \cdot 10^{-7}$. Если в кровь поступает кислота, то ионы водорода, образующиеся при ее диссоциации, взаимодействуют с HCO_3^- с образованием H_2CO_3 , что приводит к выделению газообразного CO_2 , который выводится из организма в процессе дыхания через легкие. При поступлении в кровь оснований, они связываются угольной кислотой, с образованием HCO_3^- . Так как при нормальном значении pH крови, равном 7.4, растворенный в ней углекислый газ находится преимущественно в виде гидрокарбонат иона, то гидрокарбонатная буферная система обладает гораздо большей буферной емкостью по отношению к добавкам кислот, чем оснований. Это находится в соответствии с особенностями метаболизма человеческого организма, при котором образуется больше кислотных продуктов, чем основных. Гидрокарбонат-

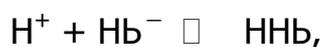
ный буфер является основной буферной системы плазмы крови, обеспечивающей около 55% от всей буферной емкости крови.

Гидрофосфатная буферная система образована гидрофосфат и дигидрофосфат ионами, между которыми устанавливается равновесие

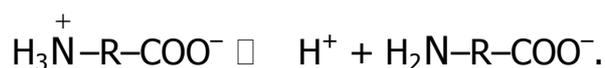


характеризуемое значением pK , равным 7.21. При значении pH крови, равном 7.4, отношение $[\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ составляет 1.55 : 1. Следовательно, и эта буферная система более устойчива к добавлению кислот, а не оснований. Вклад фосфатной буферной системы в поддержание постоянства величины pH крови, составляет около 1%.

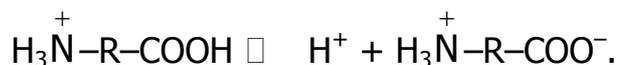
Гемоглобиновая буферная система образована двумя слабыми кислотами – гемоглобином HНb и оксигемоглобином HНbO₂ – и их солями. Буферное действие этой системы основано на следующих реакциях:



Белковые или протеиновые буферные системы бывают анионного и катионного типов. Анионный белковый буфер образуется при величинах pH раствора выше, чем значение изоэлектрической точки белка, и состоит из донора протонов – молекулы белка, имеющей биполярное строение, и акцептора протонов – аниона белка. Кислотно-основное равновесие в этой системе соответствует схеме:



В области pH растворов меньших, чем значение изоэлектрической точки белка, образуется катионная белковая буферная система. В этом случае кислотно-основное равновесие соответствует схеме:



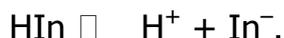
В поддержании постоянства величины pH крови человека принимает участие анионный белковый буфер.

2.8.4. Индикаторы. Колориметрический метод определения pH

Индикаторами называют вещества, растворы которых изменяют окраску в зависимости от pH среды. Индикаторы являются слабыми органическими кислотами или основаниями, у которых окраска диссоциированной и недиссоциированной форм различается. Если окрашены обе формы индикатора, то индикатор называют двухцветным, если только одна фор-

ма – одноцветным. Окраска двухцветного индикатора определяется соотношением концентраций двух форм.

В растворе молекула кислого индикатора диссоциирует по схеме



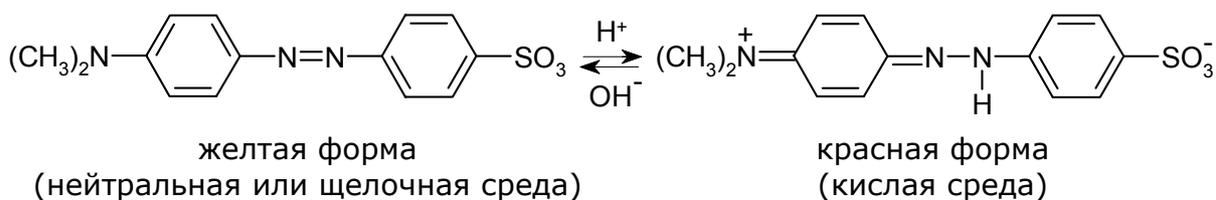
Применение закона действующих масс к этому равновесию без учета коэффициентов активности дает

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \text{ и } \text{pH} = \text{p}K + \ln \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}, \quad (2.74)$$

где K – константа диссоциации индикатора. Очевидно, что соотношение концентраций форм индикатора, а следовательно, и окраска всего раствора зависит от pH среды. Так как человеческий глаз различает изменение окраски, когда концентрация одной из окрашенных форм, превышает концентрацию другой примерно в десять раз, то изменение окраски индикатора визуально заметно при значении соотношения $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ от 10 до 0.1. Интервал значений pH раствора, в котором наблюдается изменение цвета раствора индикатора, называют *интервалом перехода*. Очевидно, что это соответствует интервалу

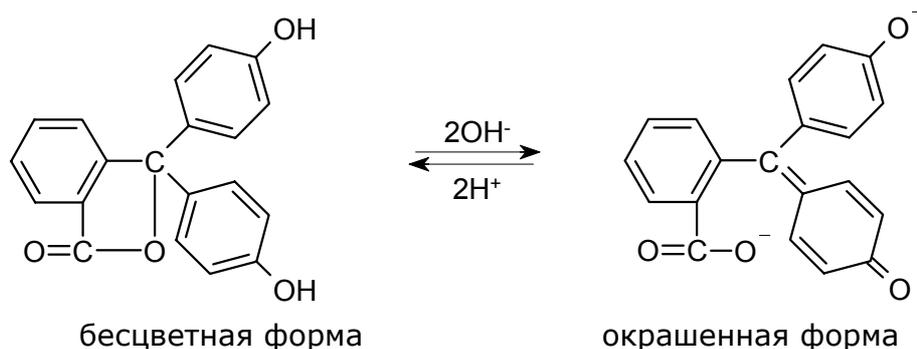
$$\text{pH} = \text{p}K \pm 1. \quad (2.75)$$

Типичным представителем двухцветных индикаторов является метиловый оранжевый, индикаторные свойства которого обусловлены таутомерией между его бензоидной и хиноидной формами:



Положение этого таутомерного равновесия сильно зависит от pH раствора, поэтому в кислой среде преобладает красная форма, в щелочной – желтая, соотношение концентраций этих форм и обуславливает окраску всего раствора. Величина $\text{p}K$ метилового оранжевого равна 3.4 и кислые его растворы имеют красную окраску, в щелочные – желтую, в области pH примерно от 2.7 до 4.2 наблюдается смешанная окраска – оранжевая.

Среди одноцветных индикаторов наиболее часто используется фенолфталеин. Индикаторные свойства фенолфталеина также объясняются структурными изменениями, которые протекают в его молекуле при изменении pH среды. Таутомерное равновесие в растворах этого индикатора можно представить следующим образом



Величина pK фенолфталеина в воде составляет 9.7, поэтому эти структурные изменения в молекуле индикатора происходят при величине pH раствора, лежащей в интервале от 8.7 до 10.5. Если pH раствора меньше 8.7, то индикатор существует в виде бесцветной формы, при значениях pH больше, чем pK – в виде окрашенной формы.

Изменение окраски индикатора в зависимости от кислотности среды лежит в основе *колориметрического метода определения pH* . Для его реализации готовят серию буферных растворов с известным значением pH , меняющимся от раствора к раствору на 0.1 или 0.2 единицы pH . Затем добавляют в каждый из них одинаковое количество индикатора, интервал перехода которого лежит в области значений pH этой серии. Аналогично добавляют индикатор и к исследуемому раствору. Окраску или светопоглощение полученного раствора сравнивают с окраской растворов с известным значением pH , идентичность окраски говорит о равенстве pH растворов. Благодаря простоте и экспрессности этот метод получил широкое распространение. Точность определения pH составляет 0.05-0.1 единиц pH . Ограничения метода – невозможность измерений в окрашенных и мутных средах; большие концентрации электролитов и других веществ, например, белков, могут приводить к искажению результатов (солевая и белковая ошибки).

2.9. ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЕБАЯ И ХЮККЕЛЯ

Поведение (свойства) растворов сильных электролитов отличаются от свойств растворов, содержащих слабые электролиты. Так, закон разведения Оствальда, хорошо выполняющийся для растворов слабых электролитов, к ним не применим, то есть закон действующих масс для равновесия их диссоциации не выполняется. Для них характерно различие в степенях диссоциации, рассчитанных разными методами: осмометрическим, криоскопическим, кондуктометрическим. Это связано с тем, что в таких растворах, при значительной концентрации ионов большое значение приобретают силы межйонного взаимодействия, практически отсутствующие в растворах слабых электролитов. Для описания свойств рас-

творов сильных электролитов используют метод активностей. В качестве стандартного состояния иона в растворе выбирают гипотетическое состояние бесконечного разбавления, то есть когда ион окружен только молекулами растворителя и межйонные взаимодействия отсутствуют, но с активностью, равной единице. Химический потенциал компонента раствора определяется его активностью

$$\mu = \mu^o + RT \ln a = \mu^o + RT \ln m + RT \ln \gamma, \quad (2.76)$$

где m – моляльность. При этом коэффициент активности характеризует отклонение свойств такого раствора от свойств стандартного раствора. При диссоциации вещества в растворе присутствуют ионы, и для каждого иона можно записать аналогичное выражение для его химического потенциала. Например, для катиона

$$\mu_+ = \mu_+^o + RT \ln a_+ = \mu_+^o + RT \ln m_+ + RT \ln \gamma_+. \quad (2.77)$$

Общий химический потенциал растворенного вещества в растворе равен сумме потенциалов ионов

$$\mu = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-, \quad (2.78)$$

$$\mu = \nu_+ \mu_+^o + \nu_- \mu_-^o + RT \ln m_+^{\nu_+} + RT \ln m_-^{\nu_-} + RT \ln \gamma_+^{\nu_+} + RT \ln \gamma_-^{\nu_-}, \quad (2.79)$$

$$\mu = \nu_+ \mu_+^o + \nu_- \mu_-^o + RT \ln(m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}) + RT \ln(\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}), \quad (2.80)$$

где ν_+ , ν_- – количество ионов разного знака, образующихся при диссоциации одного моль электролита. Сравнивая выражение (2.80) с (2.76) имеем

$$\mu^o = \nu_+ \mu_+^o + \nu_- \mu_-^o, \quad a = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}, \quad m = m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}, \quad \gamma = \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}.$$

Электростатические взаимодействия, обуславливающие отклонение от стандартного состояния, являются суммарной величиной, зависящей как от свойств катиона, так и аниона. В силу этого невозможно разделить вклады отдельного иона в суммарный эффект, не прибегая к различным допущениям. Поэтому в практику было введено понятие среднего ионного коэффициента активности. По определению *средний ионный коэффициент активности* равен

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} \right)^{1/(\nu_+ + \nu_-)}. \quad (2.81)$$

Аналогично можно определить среднюю ионную активность и среднюю ионную моляльность. С учетом среднего ионного коэффициента активности химический потенциал любого иона в растворе определяется выражением

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln m_i + RT \ln \gamma_{i,\pm}. \quad (2.82)$$

Средние ионные коэффициенты активности электролитов могут быть определены, например, потенциометрическим и криоскопическим методами, исходя из измерения давления паров вещества над раствором и определения растворимости малорастворимого электролита в присутствии инертных солей, и некоторыми другими способами. График зависимости экспериментальных значений коэффициентов активности различных электролитов приведен на рисунке 2.3.

Многочисленные экспериментальные исследования показали, что коэффициенты активности в разбавленных растворах электролитов одинакового валентного типа определяются величиной ионной силы раствора, которая по определению равна полусумме произведений квадрата заряда иона на его концентрацию

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 m_i. \quad (2.83)$$

Это положение было сформулировано Г. Льюисом и М. Рендаллом (1921) как *правило ионной силы*: в растворе с данной ионной силой коэффициенты активности всех электролитов не зависят от природы и концентрации вещества, а определяются лишь числом и зарядом его ионов. В более краткой форме это правило можно сформулировать так: *средний ионный коэффициент активности данного электролита зависит только от ионной силы раствора*. Это правило выполняется в разбавленных растворах, в которых ионная сила не превышает 0.02 моль/кг.

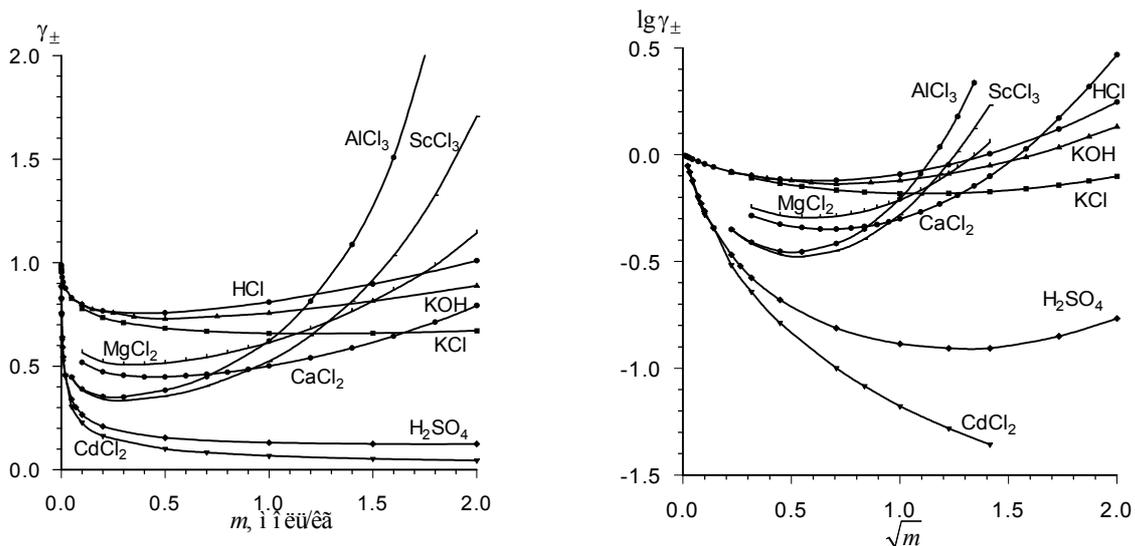


Рис. 2.3. Вид экспериментальных зависимостей средних ионных коэффициентов активности различных электролитов от концентрации.

Основные положения теории растворов сильных электролитов, позволяющей описать и объяснить наблюдаемые зависимости средних ион-

ных коэффициентов активности от концентрации, были сформулированы П. Дебаем и Э. Хюккелем в 1923 г. и состоят в следующем:

1. Электролит полностью диссоциирован в растворе.

2. Распределение ионов в растворе не хаотично, а определяется суммарным влиянием двух факторов: электростатическим взаимодействием и тепловым движением частиц. Первый из них приводит к упорядочению расположения ионов в пространстве, второй – наоборот – к разупорядочению. В результате этого вокруг каждого иона возникает ионная атмосфера, содержащая как противоположно, так и одноименно заряженные ионы. При этом радиус ионной атмосферы соответствует расстоянию, на котором суммарный ее заряд становится равным по величине и противоположным по знаку заряду центрального иона. Любой ион, выбранный в качестве центрального для рассмотрения ионной атмосферы, сам входит в ионные атмосферы других ионов.

3. Теория учитывает только электростатическое взаимодействие между ионами.

4. Растворитель рассматривается как непрерывная среда с постоянной диэлектрической проницаемостью. Взаимодействие ионов с молекулами растворителя не учитывается.

При решении основного уравнения теории в зависимости от точности приближения получают ряд формул для расчета коэффициентов активности сильных электролитов:

$$1. \quad \lg \gamma_{\pm} = -A \cdot |z_+ z_-| \sqrt{I}, \quad (2.84)$$

где $A = 1.283 \cdot 10^6 / (\varepsilon T)^{3/2}$, ε – диэлектрическая проницаемость растворителя; при 25 °С в воде $A = 0.509$. Это уравнение выполняется при ионных силах, меньших чем 0.01 моль/кг.

$$2. \quad \lg \gamma_{\pm} = -\frac{A \cdot |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}, \quad (2.85)$$

где $B = 35.57 / (\varepsilon T)^{1/2}$, a – параметр наибольшего сближения ионов, который обычно лежит в пределах от 3 до 6 ангстрем. Уравнение (2.85) выполняется при ионных силах до 0.1 моль/кг.

$$3. \quad \lg \gamma_{\pm} = -\frac{A \cdot |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + CI, \quad (2.86)$$

где C – эмпирический коэффициент, имеющий, например, значение от 0 до 0.2 в водных растворах сильных 1-1 электролитов при 25 °С. Это уравнение позволяет вычислять коэффициенты активности при концентрациях в несколько моль/кг.

ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

3.1. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

3.1.1. Удельная и молярная электрические проводимости растворов

Растворы электролитов являются проводниками второго рода – их проводимость обусловлена движением ионов. Количество электричества, проходящее через сечение такого проводника за единицу времени, зависит от концентрации растворенного вещества, природы ионов и растворителя, температуры и градиента потенциала. Сопротивление однородного проводника длиной l с площадью поперечного сечения s определяется выражением

$$R = \rho \frac{l}{s}, \quad (3.1)$$

где ρ – удельное сопротивление проводника. При изучении растворов используют величину электропроводности, которая обратно пропорциональна сопротивлению

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{s}{l} = \kappa \frac{s}{l}, \quad (3.2)$$

где κ – *удельная электропроводность* раствора. Эта величина равна электропроводности раствора, находящегося между электродами с площадью 1 м^2 , закрепленными на расстоянии 1 м . В системе СИ она имеет единицы измерения $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ или $\text{Сименс} \cdot \text{м}^{-1}$, в экспериментальной работе часто используют величины κ , выраженные в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

При экспериментальном определении электропроводности растворов используют ячейку с платиновыми электродами, к которой подключают мост переменного тока для измерения сопротивления. Простейшая мостовая схема, приведенная на рис. 3.1, включает в себя четыре сопротивления (одно из которых измеряемое – R_x), источник напряжения и нуль-инструмент G. Сопротивления $R_1 - R_x$ являются плечами моста. Если величины сопротивлений $R_1 - R_x$ произвольны, то при замыкании ключа К электрический ток пойдет не только через эти сопротивления, но и через нуль-инструмент, поскольку потенциалы точек, к которым он подключен в общем случае неодинаковы. Однако, если значения сопротивлений $R_1 - R_3$ менять (все или одно из них), то можно достичь такого соотношения между сопротивлениями плечей моста, при котором ток через нуль-

инструмент проходить не будет. Такое состояние моста будет достигнуто, если соблюдается условие $R_1/R_2 = R_3/R_x$. Поэтому в момент отсутствия тока в цепи гальванометра, если известны сопротивления трех плечей моста R_1 , R_2 и R_3 , сопротивление исследуемого проводника R_x легко рассчитать. При измерении сопротивления проводников 1-го рода в качестве источника напряжения обычно используют батарею постоянного тока, а в качестве нуль-инструмента – гальванометр постоянного тока. Для растворов электролитов использование постоянного тока в мостовой схеме вызывает химические и концентрационные изменения на границе раствора электролита и поверхности электродов, в результате чего сопротивление проводника может заметно изменяться в процессе измерения. Поэтому в случае проводников 2-го рода в мостовых схемах применяют переменный ток.

Если известно сопротивление раствора, то в соответствии с уравнением (3.2), удельная электропроводность раствора равна

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{s}. \quad (3.3)$$

Так как экспериментально очень трудно с большой точностью определить параметры l и s кондуктометрической ячейки, то в практической работе используют величину K – постоянную кондуктометрической ячейки, которая равна отношению l к s . Тогда

$$\kappa = \frac{1}{R} K. \quad (3.4)$$

Величину K определяют, измеряя сопротивление раствора с известным значением κ , чаще всего для этого используют растворы хлорида калия.

Большое значение при исследовании растворов электролитов получили величины молярной (λ) и эквивалентной (λ^*) проводимости, которые равны электропроводности раствора, содержащего один моль или эквивалент растворенного вещества, находящегося между электродами, расположенными на расстоянии 1 метр.

$$\lambda = \kappa / c, \quad (3.5)$$

$$\lambda^* = \frac{\lambda}{z_+ \nu_+} = \frac{\lambda}{z_- \nu_-}, \quad (3.6)$$

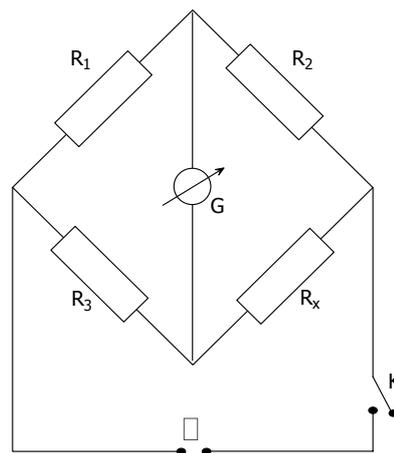


Рис. 3.1. Схема моста для измерения электропроводности.

где z_+ и z_- , ν_+ и ν_- – заряд катионов и анионов, образующихся при диссоциации электролита, и число катионов и анионов в молекуле электролита. Размерность молярной электропроводности в системе СИ – $\text{м}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Однако на практике часто используют величины λ , выраженные в $\text{см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, так как при такой размерности молярная электропроводность растворов составляет от 1 до нескольких сотен. Если κ выражена в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а концентрация – в моль/л, то

$$\lambda = 1000\kappa / c.$$

Для 1-1 электролитов молярная и эквивалентная электропроводности растворов совпадают.

Ф. Кольрауш экспериментально установил (1900), что при низких концентрациях молярная электрическая проводимость разбавленных растворов сильных электролитов линейно снижается с ростом корня из концентрации

$$\lambda = \lambda^o - A\sqrt{c}, \quad (3.7)$$

где A – эмпирическая константа, λ^o – молярная электропроводность при бесконечном разведении, называемая также предельной молярной электропроводностью. Уравнение (3.7) получило название *уравнение Кольрауша*. Оно дает возможность определения величин λ^o , которые являются индивидуальной характеристикой вещества в данном растворителе. Анализ экспериментальных данных по предельной молярной электропроводности различных электролитов привел к выводу, что *в бесконечно разбавленном растворе каждый ион движется независимо от других и вносит совершенно определенный вклад в общую электропроводность раствора*. Это является формулировкой *закона Кольрауша о независимом движении ионов: при бесконечном разведении эквивалентная электропроводность равна сумме эквивалентных электропроводностей ионов, которые также называются предельными подвижностями ионов*:

$$\lambda^o = \lambda_+^o + \lambda_-^o. \quad (3.8)$$

Рассмотрим связь предельной молярной электропроводности со свойствами электролита и растворителя. Возьмем трубку с поперечным сечением s , в которой закреплены электроды на расстоянии l , и которая заполнена раствором бинарного 1-1 валентного электролита с концентрацией катионов и анионов, равной c . Пусть под действием приложенной разности потенциалов U ионы двигаются равномерно со скоростями u_+ (катионы) и u_- (анионы). Под действием электрического поля в течение времени t через произвольно выбранное поперечное сечение трубки между электродами по направлению к катоду переместятся все катионы,

которые находились на расстоянии, меньшем или равном u_+t , то есть в объеме, равном u_+ts . Количество электричества, перенесенное этими катионами через поперечное сечение составляет

$$q_+ = u_+ts cF, \quad (3.9)$$

где F – число Фарадея, а сила тока, создаваемая движением катионов

$$I_+ = \frac{q_+}{t} = u_+scF. \quad (3.10)$$

Совершенно аналогично можно показать, что сила тока, создаваемая движением анионов, будет определяться уравнением

$$I_- = u_-scF, \quad (3.11)$$

а общая сила тока

$$I = I_+ + I_- = scF(u_+ + u_-). \quad (3.12)$$

Согласно закону Ома

$$I = \frac{U}{R} = UL = U \kappa \frac{s}{l} = \frac{U}{l} \lambda cs = E \lambda cs, \quad (3.13)$$

где E – напряженность электрического поля между электродами. Объединяя уравнения (3.13) и (3.12), получим

$$\begin{aligned} scF(u_+ + u_-) &= E \lambda cs, \\ \lambda &= \frac{F(u_+ + u_-)}{E} = F(v_+ + v_-), \end{aligned} \quad (3.14)$$

где v_+ и v_- – абсолютные подвижности катиона и аниона, являющиеся скоростями движения ионов в поле с напряженностью 1 В/м.

Согласно закону Стокса, при движении сферической частицы радиуса r в среде с вязкостью η со скоростью u_i сила трения $F_{\delta\delta}$ равна $6\pi\eta r u_i$. В стационарном состоянии, когда ион движется равномерно, сила трения иона равна электрической силе, действующей на него

$$\begin{aligned} F_{\delta\delta} &= F_{ye}, \\ 6\pi\eta r_i u_i &= z_i e E, \end{aligned}$$

где e – заряд электрона. Отсюда получаем выражение для расчета скорости движения иона

$$u_i = \frac{z_i e E}{6\pi\eta r_i}, \quad (3.15)$$

из которого следует, что абсолютная подвижность иона равна

$$v_i = \frac{u_i}{E} = \frac{z_i e}{6\pi\eta r_i}. \quad (3.16)$$

Объединяя уравнения (3.14) и (3.16), с учетом того, что $F = e \cdot N_A$, получим выражение для расчета предельной молярной электропроводности иона

$$\lambda_i^o = Fv_i = \frac{z_i e^2 N_A}{6\pi\eta r_i}, \quad (3.17)$$

из которого вытекает, что электропроводность при бесконечном разведении должна возрастать с уменьшением радиуса иона. Из уравнения (3.17) также следует, что произведение предельной молярной электропроводности иона на вязкость растворителя есть величина постоянная

$$\lambda_i^o \eta = \frac{z_i e^2 N_A}{6\pi r_i} = const. \quad (3.18)$$

Эта закономерность носит название *правила Вальдена–Писаржевского*. Оно выполняется для тех растворителей, молекулы которых взаимодействуют с ионом подобным образом.

Так как в общем случае скорости ионов, входящих в состав электролита различаются, то и количества тока, переносимого катионами и анионами, также будут различаться. Этот факт принято характеризовать при помощи *чисел переноса*, равных отношению количества электричества, перенесенного данным видом ионов, к общему количеству электричества, прошедшему через раствор

$$n_+ = \frac{q_+}{q_+ + q_-} \text{ и } n_- = \frac{q_-}{q_+ + q_-}, \quad (3.19)$$

где n_+ и n_- – числа переноса катиона и аниона, соответственно. Из уравнений (3.8)-(3.14) и (3.19) следует, что

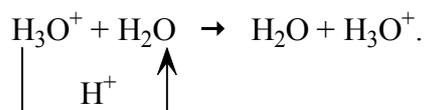
$$n_+ = \frac{\lambda_+^o}{\lambda^o} \text{ и } n_- = \frac{\lambda_-^o}{\lambda^o}. \quad (3.20)$$

Поэтому знание величин чисел переноса позволяет рассчитывать предельные молярные электропроводности отдельных ионов. Для экспериментального определения чисел переноса существует несколько методов.

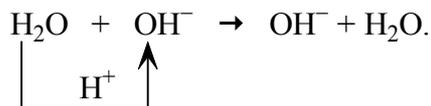
На сегодняшний день накоплены обширные экспериментальные данные по предельным молярным электропроводностям отдельных ионов. Из уравнения (3.17) следует, что для катионов щелочных металлов предельная молярная электропроводность должна возрастать в ряду Cs^+ , Rb^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ . В расплавленных солях действительно наблюдается снижение величин λ_i^o с ростом радиуса иона. В растворах же эксперимент дает обратный порядок изменения величин λ_i^o этих катионов, откуда следует, что радиус движущегося иона отличается от его кристаллографического радиуса. Это объясняется тем, что ион движется вместе с молекулами

растворителя, образующими сольватную оболочку. Размер сольватной оболочки тем больше, чем выше плотность заряда на катионе. Среди катионов щелочных металлов ион Li^+ имеет наименьший кристаллографический радиус, поэтому плотность его заряда наибольшая, и, следовательно, самая большая степень сольватации.

В водных растворах наибольшую подвижность имеют ионы водорода и гидроксила. Она обусловлена так называемым *эстафетным механизмом* переноса протона и гидроксид иона. Иногда говорят об *аномальной подвижности* этих ионов. Так как в воде протоны находятся в виде ионов гидроксония, то происходит их передача в направлении поля по цепочке из молекул воды:



Аналогично можно представить и для гидроксид ионов:



Более высокая подвижность катионов водорода по сравнению с ионами гидроксила обусловлена тем, что для отрыва протона от нейтральной молекулы требуется бóльшая затрата энергии, чем для его отрыва от однозарядного катиона в силу электростатического взаимодействия.

3.1.2. Зависимость электропроводности растворов от концентрации электролита

В водных растворах наибольшей удельной электропроводностью обладают кислоты, затем идут щелочи, потом соли. При очень низких концентрациях для сильных электролитов наблюдается практически линейное возрастание κ с увеличением концентрации, затем скорость возрастания снижается. В области 5-8 моль/л на кривой $\kappa - c$ характерно наличие максимума. При дальнейшем увеличении концентрации величина κ снижается. Объясняется это следующим образом: при очень низких концентрациях электролита в растворе расстояния между отдельными ионами настолько велики, что межионные взаимодействия можно считать отсутствующими, следовательно в этих условиях увеличение концентрации будет приводить только к увеличению числа проводящих частиц в растворе без снижения скорости их движения. Очевидно, что это должно вести к росту величины κ . С дальнейшим ростом концентрации, межионные взаимодействия усиливаются, что приводит к торможению движения

ионов и их ассоциации, и, как следствие, к снижению κ . В случае слабых электролитов удельная электропроводность имеет очень низкое значение, так как степень диссоциации мала. При увеличении концентрации слабого электролита в растворе степень его диссоциации снижается, что ведет к небольшому снижению и величины κ . Эквивалентная электропроводность электролитов возрастает с уменьшением концентрации, причем для сильных электролитов вначале наблюдается большой рост величины λ , а затем – незначительный, с достижением некоторого постоянного значения. Для слабых же электролитов наблюдается медленный, но постоянный рост λ . Графики зависимости удельной и эквивалентной проводимости растворов электролитов от концентрации приведены на рисунках 3.1 и 3.2.

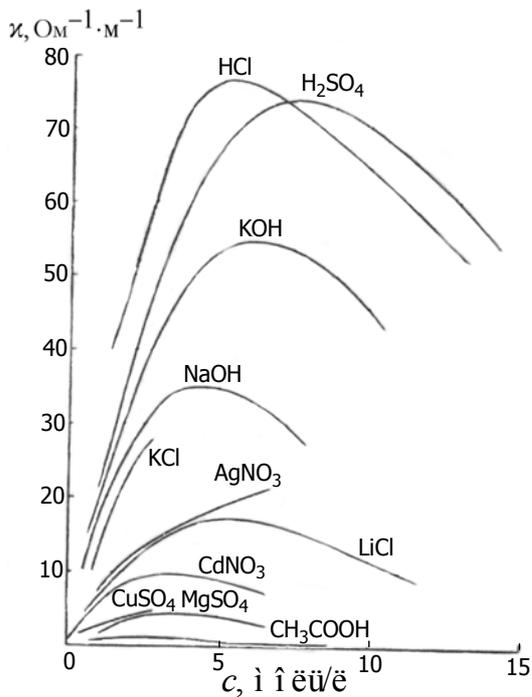


Рис. 3.1. Зависимость удельной электропроводности растворов электролитов от концентрации.

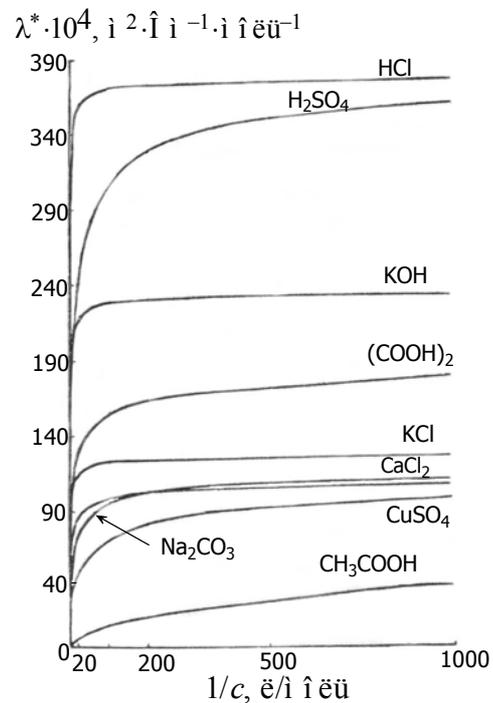


Рис. 3.2. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов электролитов от величины, обратной к концентрации.

Снижение молярной электропроводности растворов зависит от степени диссоциации растворенного вещества и силы электростатического взаимодействия ионов в растворе. В общем случае можно записать

$$\lambda = \alpha f \lambda^o, \quad (3.21)$$

где f – коэффициент, учитывающий межмолекулярное взаимодействие. Для сильных электролитов при не очень больших концентрациях, когда ассоциацией можно пренебречь, $\alpha = 1$, а для слабых в силу малой ионной

концентрации $f = 1$. Отсюда следует уравнение, введенное Аррениусом при разработке теории электролитической диссоциации

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}. \quad (3.22)$$

Это выражение используется при расчетах констант диссоциации слабых электролитов из данных по электропроводности. Подстановка его в уравнение закона разведения Оствальда дает

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\lambda^2 c}{(\lambda^0)^2} \frac{1}{1 - \lambda/(\lambda^0)^2} = \frac{\lambda^2 c \lambda^0}{(\lambda^0)^2 (\lambda^0 - \lambda)} = \frac{\lambda^2 c}{\lambda^0 (\lambda^0 - \lambda)}. \quad (3.23)$$

При отсутствии данных о предельной подвижности ионов исследуемого вещества используют *уравнение Крауса и Брея*, получаемое из последнего уравнения

$$\lambda c = \frac{\lambda^0 K (\lambda^0 - \lambda)}{\lambda} = (\lambda^0)^2 K \frac{1}{\lambda} - \lambda^0 K, \\ \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^0} + \frac{1}{(\lambda^0)^2 K} \lambda c. \quad (3.24)$$

Так как зависимость $\frac{1}{\lambda}$ от λc является линейной, то графическая экстраполяция позволяет из серии данных по электропроводности для растворов с различной концентрацией электролита находить и константу, и предельную молярную электропроводность.

Для сильных электролитов снижение молярной электропроводности с увеличением концентрации было объяснено Л. Онзагером (1926) на основе представлений теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля о существовании ионной атмосферы. Наличие ионной атмосферы обуславливает два эффекта, приводящих к торможению движения иона. *Релаксационный эффект*, обусловлен тем, что ионная атмосфера образуется и разрушается хотя и за очень малое, но все же конечное время, называемое временем релаксации (около 10^{-7} - 10^{-9} с). В силу этого, когда при движении под действием электрического поля ион выходит из своей ионной атмосферы, она еще некоторое время существует позади него, создавая избыточный заряд противоположного знака. Взаимодействие с этим зарядом вызывает торможение движущегося иона. Можно также сказать, что это торможение обусловлено асимметрией ионной атмосферы движущегося иона. *Электрофоретический (катофоретический) эффект* обусловлен тем, что ион и его ионная атмосфера движутся в различных направлениях, захватывая при этом и молекулы растворителя. Таким образом, образуются два противоположно направленных потока, которые и вызывают

взаимное торможение. Уравнение Онзагера, учитывающее оба указанных эффекта, для 1-1 электролита имеет вид

$$\lambda = \lambda^o - (A + B\lambda^o)\sqrt{c}, \quad (3.25)$$

где c – молярная концентрация электролита, $A = 82.4 / [(\varepsilon T)^{1/2} \eta]$, $B = 8.2 \cdot 10^5 / (\varepsilon T)^{3/2}$ – теоретические коэффициенты, учитывающие релаксационное и электрофоретическое торможение, соответственно; ε – диэлектрическая проницаемость растворителя, T – абсолютная температура. Уравнение Онзагера выполняется при концентрациях электролита меньше $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Это уравнение по форме аналогично эмпирически установленному уравнению Кольрауша (3.7).

Важнейшими подтверждениями существования ионной атмосферы служат эффекты Вина и Дебая–Фалькенгагена. Эффект М. Вина (1927) заключается в значительном увеличении электропроводности раствора при возрастании напряженности электрического поля до 100 кВ/см. Так, при невысоких напряженностях поля абсолютная подвижность ионов не превышает 0.004 см/с, тогда как при 200 кВ/см – становится равной нескольким метрам в секунду. Объясняется это явление тем, что при таких напряженностях ионы движутся очень быстро и ионная атмосфера отстает от иона и не успевает возникнуть на новом месте. При этом движение иона свободно и от релаксационного, и от электрофоретического торможения. При увеличении частоты электрического тока, проходящего через раствор электролита, также происходит возрастание электропроводности. Например, для водного раствора сильного 1-1 электролита при концентрации 0.001 моль/л это происходит при частоте 10^9 Гц. П. Дебай и Г. Фалькенгаген (1928) объяснили это тем, что под действием переменного тока ион совершает периодические колебания, и если период колебаний выше, чем время релаксации ионной атмосферы, она сохраняет свою симметрию, что приводит к уменьшению релаксационного торможения. Увеличение электропроводности при этом меньше, чем при эффекте Вина.

Общая электропроводность биологических тканей определяется наличием ионов, среди которых главную роль играют K^+ , Na^+ , Cl^- , HCO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , а также ионы органических кислот и белков. В соответствии с законами электрической проводимости лучше проводят ток биожидкости и ткани небольшой плотности, содержащие много воды и высокоподвижных ионов – кровь, лимфа, желудочный сок, моча, спинномозговая жидкость, мышцы, подкожная клетчатка. Низкой электропроводностью обладают нервная и костная ткани, жир, кожа. Изучение электр-

тропроводности тканей и органов живых организмов используется для понимания особенностей их строения и функционирования в норме и патологии. Определение электрической проводимости тканей широко используется в медицинской диагностике. Так, удельная электрическая проводимость мочи в норме лежит в пределах $1.6-2.3 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. При некоторых заболеваниях почек эта величина может уменьшаться до $0.9-1.4 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, что связано с уменьшением концентрации NaCl и увеличением содержания белка. Электрическая проводимость желудочного сока зависит главным образом от содержания в нем соляной кислоты. В норме удельная электрическая проводимость желудочного сока составляет $1.0-1.25 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. При гиперкислотности она повышается до $1.25 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, при гипокислотности – снижается до 0.8 . Так как электрическая проводимость крови меньше, чем других клеточных жидкостей, то при наполнении сосудов кровью их электрическое сопротивление повышается. Эта закономерность лежит в основе *реографии* – метода изучения кровотока в сосудах на основе кондуктометрических измерений.

3.1.3. Кондуктометрическое титрование

Методы исследования свойств растворов, основанные на измерении их электропроводности называют *кондуктометрией*. Наиболее часто кондуктометрия используется для определения концентраций веществ в растворах в виде кондуктометрического титрования, а также для определения констант диссоциации, ассоциации и комплексообразования.

При проведении кондуктометрического титрования точки эквивалентности определяют по изломам на зависимостях электропроводности раствора от объема добавленного титранта. Кондуктометрическое определение концентрации можно проводить в окрашенных и мутных средах, когда применение индикаторов затруднено. Для проведения анализа необходимо, чтобы при добавлении титранта протекала реакция, изменяющая электропроводность раствора. Это могут быть реакции нейтрализации, осаждения, комплексообразования. При этом изменение электропроводности обусловлено изменением числа и вида ионов, находящихся в растворе.

Рассмотрим кислотно-основное кондуктометрическое титрование, например, титрование раствора хлороводорода раствором гидроксида натрия. В этом случае по мере прибавления титранта ионы H^+ , находящиеся в растворе вследствие диссоциации HCl , будут связываться с гидроксид-ионами, вносимыми в раствор. В результате этого в растворе будет происходить замена ионов водорода на эквивалентное количество ионов натрия, общее же число ионов в растворе остается постоянным. Так как подвижность ионов водорода выше, чем ионов натрия, то при этом элек-

тропроводность раствора будет снижаться. Так будет происходить вплоть до точки эквивалентности. Когда же вся кислота будет нейтрализована, прибавление титранта будет приводить к увеличению количества ионов в растворе и, соответственно, к росту электропроводности. Таким образом, кривая титрования – зависимость электропроводности от количества добавленного титранта – сильной кислоты сильным основанием будет иметь минимум, соответствующий точке эквивалентности. Раствор слабой кислоты, например, уксусной, имеет низкую электропроводность, вследствие малости степени ее диссоциации. При постепенном добавлении к такому раствору сильного основания происходит нейтрализация; при этом образуется, как правило, хорошо диссоциирующая соль, что приводит к увеличению числа ионов в растворе и росту электропроводности. После точки эквивалентности наблюдается более резкое возрастание электропроводности, так как в растворе накапливаются обладающие большой подвижностью ионы гидроксидов и ионы натрия. Таким образом, кривая титрования слабой кислоты сильным основанием будет иметь излом, соответствующий точке эквивалентности. Различный характер изменения электропроводности для сильных и слабых кислот позволяет использовать кондуктометрическое титрование для определения концентрации сильной и слабой кислот при их совместном нахождении в растворе. При этом на кривой титрования будут наблюдаться характерные изломы, как и при отдельном титровании. Первый из них соответствует точке эквивалентности сильной кислоты, второй – слабой, так как в начале, в присутствии сильной кислоты, слабая находится в молекулярном состоянии и в реакцию с основанием не вступает. Схематически вид кривых кондуктометрического титрования показан на рисунке 3.3.

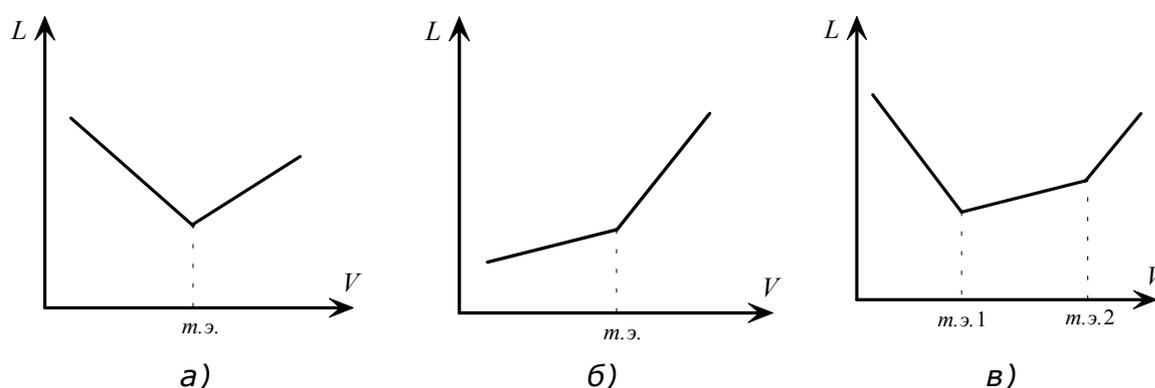


Рис. 3.3. Кривые кондуктометрического титрования. а) титрование сильной кислоты сильным основанием, б) титрование слабой кислоты сильным основанием, в) титрование смеси сильной и слабой кислот сильным основанием.

Для того, чтобы нейтрализация одной из кислот в смеси наступала только после оттитровки другой, необходимо что бы их сила отличалась

заметным образом, так как основание распределяется между кислотами в соответствии с их константами диссоциации. Определим это условие. Пусть в растворе имеются две кислоты HA_I и HA_{II} с константами диссоциации, равными

$$K_I = \frac{[\text{H}^+][\text{A}_I^-]}{[\text{HA}_I]}, \quad K_{II} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}_{II}^-]}{[\text{HA}_{II}]}, \quad \text{причем } K_I < K_{II}.$$

Поделив выражения для констант диссоциации кислот одно на другое и сократив концентрацию ионов водорода, получим

$$\frac{K_I}{K_{II}} = \frac{[\text{A}_I^-][\text{HA}_{II}]}{[\text{A}_{II}^-][\text{HA}_I]}. \quad (3.26)$$

Предположим, что начальные концентрации кислот в смеси одинаковы и равны c_0 . Тогда, если мы хотим оттитровать более сильную кислоту (II) с точностью до 1%, необходимо чтобы в тот момент, когда она оттитрована на 99%, слабая (I) была оттитрована только на 1%. При этих условиях $[\text{A}_{II}^-] = 0.99c_0$, $[\text{HA}_{II}] = 0.01c_0$ и $[\text{A}_I^-] = 0.01c_0$, $[\text{HA}_I] = 0.99c_0$. Подставляя эти величины в уравнение (3.26), находим, что такая точность титрования может быть достигнута для кислот, константы диссоциации которых различаются не менее, чем в 10000 раз, то есть при отношении $K_I / K_{II} = 10^{-4}$.

3.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

3.2.1. Основные понятия и определения

При протекании большинства химических реакций происходит переход электронов от одних частиц к другим. При хаотичных столкновениях реагирующих молекул направления перехода электронов неупорядочены и равновероятны. Поэтому энергия, выделяющаяся при таком протекании химической реакции, как правило, рассеивается в виде теплоты. Для того, чтобы тепловая энергия химического взаимодействия могла быть преобразована в электрическую, движению электронов необходимо придать определенное направление. Этого можно достигнуть, изменив условия протекания реакции. Необходимо, чтобы реагенты были разделены пространственно и между ними существовал электрический контакт, например, в виде металлического проводника. *Устройство, предназначенное для получения электрической энергии за счет протекания химической реакции называется электрохимическим или гальваническим элементом.* Простейший электрохимический элемент состоит из двух металлических электродов, опущенных в раствор электролита. Например, элемент Воль-

та, состоящий из цинковой и медной пластинок, помещенных в раствор серной кислоты



при замыкании цепи которого, цинковый электрод растворяется, а на медном выделяется водород. Электроды могут быть также помещены в различные растворы, соединенные при помощи электролитического контакта. Например, элемент Даниэля–Якоби



в котором цинковая и медные пластины погружены в растворы сульфатов соответствующих металлов. Электролитический контакт между двумя растворами осуществляется либо при помощи пористой перегородки, разделяющей растворы и препятствующей смешению растворов, но пропускающей ионы, либо при помощи электролитического мостика, содержащего концентрированный раствор электролита (KCl, NH₄NO₃ и др.). При замыкании внешней цепи на левом электроде происходит растворение цинка, на правом – осаждение металлической меди. Суммарная реакция, протекающая в гальваническом элементе, соответствует уравнению

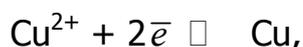
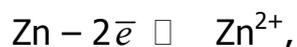


Эта же реакция будет протекать и при погружении цинковой пластинки в раствор сульфата меди, однако, выделяющаяся при этом энергия, целиком будет рассеиваться в виде теплоты, в то время как при проведении реакции в гальваническом элементе, часть этой энергии может быть преобразована в электрическую.

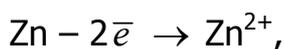
Каждый гальванический элемент условно можно разделить на два электрода или полуэлемента. Любой электрод состоит как минимум из двух фаз, одна из которых является проводником первого рода (обладает электронной проводимостью), а вторая – проводником второго рода (ионная проводимость). Схематически любой электрод можно записать так



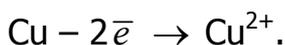
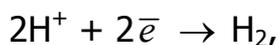
где вертикальная черта означает границу раздела фаз. В результате протекания химической реакции, между компонентами фаз, составляющих электрод, происходит перенос заряда из одной фазы в другую. Такие реакции, протекающие на электродах, называют *электродными реакциями*. Любой гальванический элемент работает за счет двух электродных реакций: окисления на катоде и восстановления на аноде. В элементе Даниэля–Якоби протекают такие электродные реакции:



а в элементе Вольта, такие:



Электроды, на поверхности которых протекает одна и та же реакция, но в разных направлениях в зависимости от направления тока в цепи, называют обратимыми. Обратимыми являются и элементы, составленные из обратимых электродов. При подключении такого элемента к внешнему источнику тока с большей разностью потенциалов, чем самого элемента, на его электродах будут протекать те же реакции, что и при самопроизвольном процессе, но в обратном направлении. Если один из электродов элемента необратим, то и весь элемент будет необратимым. Из рассмотренных выше элементов обратимым является элемент Даниэля–Якоби. Элемент Вольта является необратимым, так как при пропускании через него тока от внешнего источника на цинковом электроде восстанавливается водород, а на медном окисляется медь:



Кроме того, элемент Вольта является и *неравновесным*, так как даже в отсутствие тока в нем (при разомкнутой цепи) протекает реакция растворения цинка с выделением водорода.

Гальванический элемент называется *правильно разомкнутым*, если на обоих его концах находится один и тот же металл.

При схематической записи электрохимической цепи используют следующие правила и обозначения:

1) различные фазы электрохимического элемента отделяются друг от друга вертикальной чертой; вещества, входящие в состав одной фазы записываются через запятую;

2) слева записывают электрод, на котором протекает процесс окисления (этот электрод называют катодом или отрицательным электродом), справа записывают электрод, на котором происходит восстановление (это анод или положительный электрод);

3) если растворы контактируют через пористую перегородку их разделяют вертикальной чертой; если для соединения электродов используется электролитический мост в записи используют двойную вертикальную черту.

Важнейшей характеристикой электрохимического элемента является его электродвижущая сила (ЭДС), обозначаемая буквой E и измеряемая в вольтах. *ЭДС равна разности потенциалов правильно разомкнутой цепи элемента, находящегося в равновесии, то есть, когда в цепи элемента отсутствует ток.* Если электроды замкнуть, то в цепи будет протекать ток, и разность потенциалов элемента, называемая напряжением, будет меньше ЭДС на величину падения напряжения на внутреннем сопротивлении

элемента. Измерение ЭДС проводят компенсационным методом, по которому неизвестную ЭДС компенсируют противоположно направленной внешней разностью потенциалов с известным значением напряжения V . В момент компенсации в элементе протекает ток, бесконечно мало отличающийся от нуля, и $E = -V$. При изменении значения внешней разности потенциалов, например, при $E > V$ в системе начинают протекать прямые (самопроизвольные) процессы, при $E < V$ в элементе протекают обратные процессы.

При работе электрохимического элемента в условиях постоянства температуры и давления работа электрического тока равна произведению перенесенного заряда на разность потенциалов между электродами и определяется выражением

$$A = zFE . \quad (3.27)$$

Так как максимальная работа реакции равна убыли энергии Гиббса, то

$$zFE = -\Delta G , \quad (3.28)$$

где z – количество электронов, участвующих в электродной реакции; ΔG – изменение энергии Гиббса при протекании электрохимической реакции. Так как по уравнению изотермы химической реакции

$$\Delta G = RT \ln \frac{\prod a_{j,i}^{\nu_j}}{\prod a_{i,e}^{\nu_i}} - RT \ln K = RT \ln \prod a - RT \ln K , \quad (3.29)$$

где K – термодинамическая константа равновесия суммарной электродной реакции, $a_{i,e}$ и $a_{j,i}$ – активности исходных веществ и продуктов реакции, ν_i и ν_j – стехиометрические коэффициенты, то

$$E = -\frac{\Delta G}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln K - \frac{RT}{zF} \ln \prod a = E^o - \frac{RT}{zF} \ln \prod a , \quad (3.30)$$

где E^o – стандартная ЭДС электрохимической цепи, равная ЭДС элемента при активности всех веществ, участвующих в электродной реакции, равной единице.

В соответствии с уравнением (3.30), ЭДС элемента Даниэля–Якоби определяется уравнением

$$E = E^o - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu} \cdot a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}} \cdot a_{Zn}} . \quad (3.31)$$

Принимая активности металлов равными единице, получим

$$E = E^o - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} . \quad (3.32)$$

Очевидно, что величина ЭДС зависит от температуры, природы и активности участников электродной реакции. По своему физическому смыслу ЭДС является положительной величиной, так как она определяется работой, совершаемой системой в результате протекания самопроизвольного процесса. Однако, при изменении условий протекания реакции, например, активности одного или нескольких веществ, реакция в элементе может пойти в обратном направлении, что в практической работе отмечают как изменение знака ЭДС. Поэтому знаки ЭДС "+" или "-" являются формальной характеристикой направления протекания процесса, а отрицательная ЭДС принципиально ничем не отличается от положительной.

Использование уравнений Гиббса–Гельмгольца и (3.28) дает выражения для расчета термодинамических характеристик электродной реакции

$$\Delta S = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p, \quad (3.33)$$

$$zFE = -\Delta H + T\Delta S = -\Delta H + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p, \quad (3.34)$$

$$\Delta H = zF \left(T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right). \quad (3.35)$$

Очевидно, что зная температурную зависимость ЭДС цепи, можно определить термодинамические характеристики суммарной электродной реакции, протекающей в гальваническом элементе. Из концентрационной зависимости ЭДС цепи можно определить стандартную ЭДС цепи, а затем из соотношения

$$zFE^o = RT \ln K \quad (3.36)$$

рассчитать и термодинамическую константу равновесия электродной реакции.

ЭДС гальванического элемента может быть определена как сумма скачков потенциала на границах раздела фаз, механизм возникновения которых зависит от природы фаз.

Различают *контактный потенциал* (Вольта-потенциал), возникающий на границе металл – металл, определяемый различием в работе выхода электрона из двух металлов. Величина контактного потенциала может достигать нескольких вольт. Понятие правильно разомкнутой цепи было введено именно в связи с наличием контактного потенциала, так как подключение к обоим электродам элемента одного и того же металлического

проводника создает два взаимно компенсирующих контактных потенциала.

На границе раздела металл – раствор скачок потенциала возникает в результате выхода электронов из металла в раствор, либо в результате перехода катионов из металла в раствор или в обратном направлении. Этот потенциал также может возникать при избирательной адсорбции на поверхности металла ионов одного знака или ориентации полярных молекул вблизи поверхности. На границе соприкосновения двух растворов возникает *жидкостный потенциал*. Его составляющими являются *фазовый потенциал*, возникающий при контакте различных растворителей, и *диффузионный потенциал*, обусловленный различием в подвижностях катиона и аниона электролита. Вследствие разной скорости движения ионов на границе раздела двух растворов возникает преимущественное накопление ионов одного знака, что в свою очередь создает электрическое поле, ускоряющее движение более медленных и замедляющее движение более быстрых ионов. В стационарном состоянии скорости движения ионов выравниваются, соответствующий такому состоянию скачок потенциала на жидкостной границе и называют диффузионным. Диффузионный потенциал может быть рассчитан по уравнению Гендерсона

$$\Phi_{\text{жидкостный}} = -\frac{RT}{F} \int \sum \frac{n_i}{z_i} d \ln a_i, \quad (3.37)$$

где n_i , z_i и a_i – число переноса, заряд и активность отдельного вида ионов. Так как экспериментальное определение активности отдельного вида ионов невозможно, то невозможной является и точная экспериментальная оценка величины диффузионного потенциала. Поэтому на практике диффузионный потенциал стараются устранить, используя солевые мостики, представляющие собой стеклянные трубочки, заполненные концентрированным раствором электролита с одинаковыми подвижностями катиона и аниона, например, хлоридом калия или нитратом аммония. При этом почти весь ток на границе раздела раствор – раствор переносится этим электролитом, а так как подвижности составляющих его ионов одинаковы, то и диффузионный потенциал близок к нулю.

С учетом скачков потенциалов на межфазных границах ($\Delta\varphi$) для правильно разомкнутой цепи элемента Даниэля–Якоби



можно записать уравнение для ЭДС

$$E = \Delta\varphi_{\text{Cu}|\text{Zn}} + \Delta\varphi_{\text{Zn}|\text{ZnSO}_4} + \Delta\varphi_{\text{жидкостный}} + \Delta\varphi_{\text{CuSO}_4|\text{Cu}}. \quad (3.38)$$

3.2.2. Электродные потенциалы

Момент равновесия заряженных частиц, например, катионов в металле и в растворе, определяется равенством электрохимических потенциалов частиц ($\tilde{\mu}$), равных сумме химического потенциала и электрической энергии частицы, определяемой ее зарядом (z) и потенциалом фазы (φ):

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i = z_i F \varphi,$$

$$\tilde{\mu}_i^I = \tilde{\mu}_i^{II}, \quad \tilde{\mu}_i^I - \tilde{\mu}_i^{II} = \mu_i^I - \mu_i^{II} + z_i F \Delta\varphi = 0.$$

Отсюда можно выразить скачок потенциала на границе раздела металл – раствор

$$\Delta\varphi = \frac{\mu_i^I - \mu_i^{II}}{z_i F} = \frac{\mu_i^{o,I} - \mu_i^{o,II}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i = \Delta\varphi^o + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i.$$

Потенциал электрода (π), равный этому скачку, определяется по уравнению Нернста

$$\pi = \pi^o + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i, \quad (3.39)$$

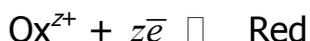
где π^o – стандартный потенциал электрода, равный потенциалу электрода при $a_i = 1$. Так как абсолютное значение химического потенциала частицы в растворе определить невозможно, то и значение потенциала металлического электрода, погруженного в раствор соли, может быть определено только с точностью до некоторой постоянной величины π^o . Поэтому вместо абсолютного электродного потенциала в качестве потенциала электрода используют ЭДС цепи, составленной из этого электрода и водородного газового электрода. Электродный потенциал равен ЭДС цепи, составленной из данного электрода и стандартного водородного электрода. Электродный потенциал считается положительным, если на нем протекает реакция восстановления при подключении его к водородному электроду; отрицательным – в случае протекания на нем в этих же условиях реакции окисления. Очевидно, что потенциал стандартного водородного электрода при этом принимается равным нулю. Приводимые в справочниках стандартные потенциалы электродов соответствуют разнице между абсолютным потенциалом данного и водородного электродов. Электродвижущая сила любой электрохимической цепи может быть представлена как разность электродных потенциалов электродов

$$E = \pi_+ - \pi_-, \quad (3.40)$$

где π_+ и π_- потенциалы положительного и отрицательного электродов.

3.2.3. Основные типы электродов

В общем случае для электрода, на котором протекает окислительно-восстановительная реакция

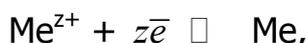


потенциал определяется уравнением

$$\pi = \pi^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}^{z+}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (3.41)$$

причем активности должны быть взяты в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

Электроды 1-го рода представляют собой металл, опущенный в раствор, содержащий катионы этого металла. При работе электрода протекает реакция



а электродный потенциал равен

$$\pi = \pi^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me}}} = \pi^o + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}}. \quad (3.42)$$

Электродный потенциал такого электрода зависит только от активности катионов; говорят, что такой *электрод обратим относительно катиона*.

Примерами электродов первого рода являются цинковый и медный электроды, составляющие элемент Даниэля–Якоби.

К электродам первого рода относят и амальгамные электроды, в которых вместо чистого металла используется его амальгама. Потенциал амальгамного электрода равен

$$\pi = \pi^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me(Hg)}}}, \quad (3.43)$$

где $a_{\text{Me(Hg)}}$ – активность металла в амальгаме.

Электроды 2-го рода состоят из металла, покрытого слоем его труднорастворимой соли, помещенного в раствор, содержащий растворимую соль с тем же анионом. Наиболее часто используемыми электродами второго рода являются хлорсеребряный ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$), каломельный ($\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$, рис. 3.4) и ртуть-сульфатный электроды ($\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{SO}_4^{2-}$). Рассмотрим их строение на примере хлорсеребряного электрода, который представляет собой серебряную проволочку, покрытую слоем хлорида серебра, находящуюся в растворе, содержащем хлорид ионы. При работе этого электрода протекает реакция



а электродный потенциал определяется уравнением

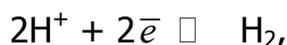
$$\pi = \pi^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}} a_{\text{Cl}^-}} = \pi^o - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}, \quad (3.44)$$

так как активность твердых фаз принимается равной единице. Очевидно, что *электроды второго рода обратимы по отношению к аниону*.

Газовые электроды состоят из инертного металла, чаще всего платины, на котором адсорбируется газ, участвующий в электродном процессе (рис. 3.5). Например, водородный электрод состоит из платиновой пластинки, погруженной в раствор кислоты, через который пробулькивается водород. Для лучшей адсорбции платину покрывают платиновой чернью, что ведет к увеличению удельной поверхности электрода. По договоренности стандартный потенциал водородного электрода принят равным нулю. Схематически газовый водородный электрод записывают так



Электродная реакция, протекающая при работе этого электрода, соответствует уравнению



а его потенциал равен

$$\pi = \pi^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}, \quad (3.45)$$

где p_{H_2} – давление газообразного водорода. Очевидно, что этот электрод обратим по отношению к катиону.

Подобное устройство имеют хлорный, кислородный и другие газовые электроды. Например, при работе хлорного электрода на поверхности платины протекает реакция



а его потенциал определяется выражением

$$\pi = \pi^o + \frac{2.303RT}{2F} \lg \frac{p_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2}, \quad (3.46)$$

Из уравнения (3.46) видно, что хлорный электрод обратим по отношению к аниону.

Окислительно-восстановительные электроды или редокс-электроды состоят из инертного металла, погруженного в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы соединения, например, Fe^{3+} и Fe^{2+} , Sn^{4+} и Sn^{2+} . Схематически эти электроды записывают следующим образом



Для каждого из них потенциал определяется соотношением активностей окисленной и восстановленной форм, например для ферро-ферри электрода

$$\pi = \pi^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}, \quad (3.47)$$

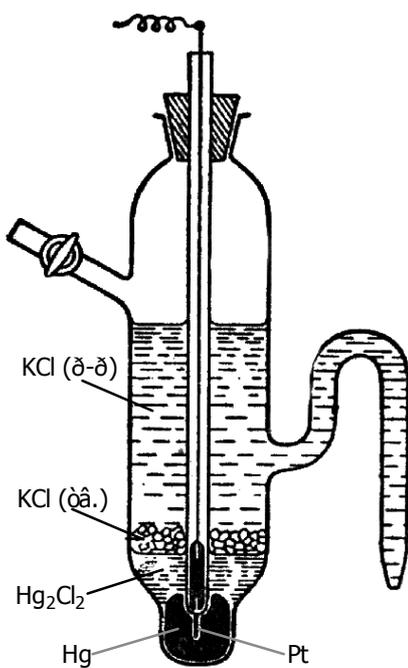


Рис. 3.4. Насыщенный каломельный электрод.

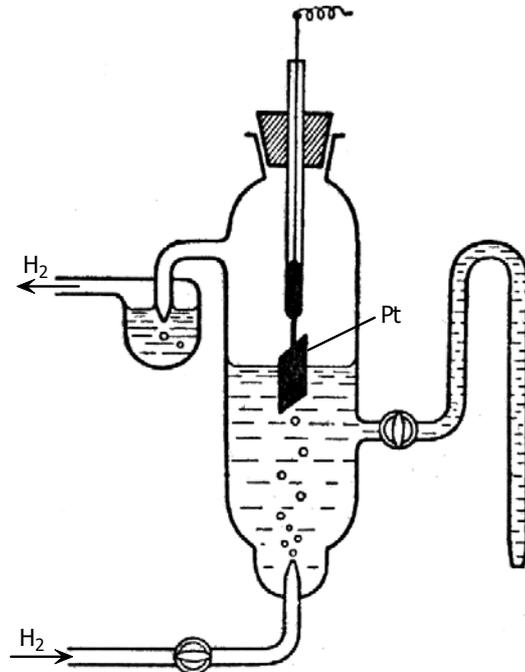
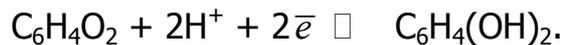


Рис. 3.5. Водородный электрод.

Более сложным примером окислительно-восстановительного электрода является *хингидронный электрод*, представляющий собой платиновую пластинку, погруженную в раствор, являющийся насыщенным относительно хинона и гидрохинона и содержащий ионы водорода:



При его работе протекает реакция



Потенциал хингидронного электрода определяется выражением

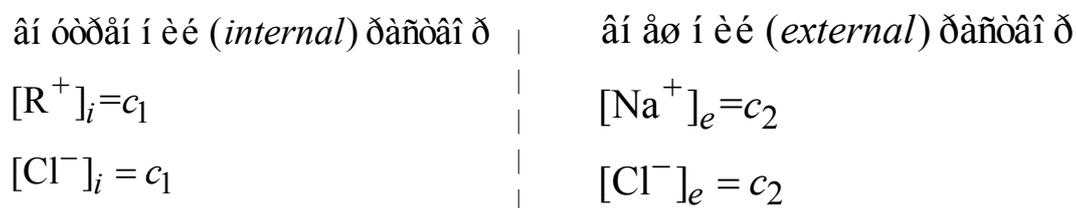
$$\pi = \pi^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\delta}}{a_{\delta\bar{\delta}}} = \pi^o + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}, \quad (3.48)$$

где a_x и $a_{\bar{x}}$ – активности хинона и гидрохинона в растворе, которые в насыщенном растворе являются постоянными величинами. Уравнение (3.48) выполняется в кислых и слабощелочных растворах до pH=8, поэтому в таких растворах хингидронный электрод может использоваться

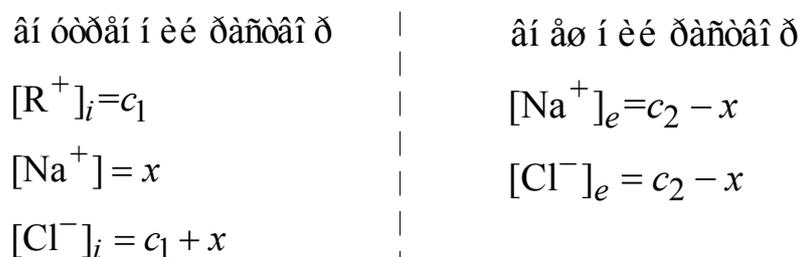
как электрод, обратимый к ионам водорода. В сильно щелочных средах гидрохинон полностью диссоциирован и потенциал электрода практически не зависит от pH. При использовании хингидронного электрода в раствор насыпают небольшое количество хингидрона (эквимолекулярная смесь хинона и гидрохинона) и погружают туда платиновую пластинку с токоотводом, впаянную в стеклянную трубку.

3.2.4. Мембранное равновесие и мембранный потенциал

Теория мембранного равновесия была разработана Дж. Ф. Доннаном в 1911 г. Теория Доннана рассматривает тот случай равновесия, когда полупроницаемая мембрана разделяет растворы двух электролитов с одним общим ионом при условии, что мембрана проницаема для всех ионов кроме одного. В качестве так называемого *недиализируемого иона*, то есть иона, непроходящего через мембрану, могут выступать коллоидные частицы или большие органические ионы. Предположим, что в одну часть сосуда налит раствор, содержащий электролит RCl, в котором катион R⁺ является недиаizableруемым, в другую часть сосуда, отделенную полупроницаемой мембраной, налит раствор NaCl. Начальные концентрации солей соответственно равны c_1 и c_2 . Таким образом, в начальный момент имеем систему



Каковы будут концентрации солей по обе стороны мембраны после наступления равновесия? Казалось бы, хлорид натрия должен равномерно распределиться по обе стороны мембраны. Однако реально в момент равновесия существует следующее распределение ионов



причем величина x является функцией как c_1 , так и c_2 . Поскольку в равновесии находятся ионы – заряженные частицы, то для описания равновесного состояния необходимо учитывать, что фазовому равновесию заряженных частиц отвечает равенство их электрохимических потенциалов по обе стороны мембраны:

$$\tilde{\mu}_{\text{Na}^+, i} = \tilde{\mu}_{\text{Na}^+, e'}, \quad \tilde{\mu}_{\text{Cl}^-, i} = \tilde{\mu}_{\text{Cl}^-, e'}$$

$$\mu_{\text{Na}^+, i}^0 + RT \ln a_{\text{Na}^+, i} + F\phi_i = \mu_{\text{Na}^+, e}^0 + RT \ln a_{\text{Na}^+, e} + F\phi_e,$$

$$\mu_{\text{Cl}^-, i}^0 + RT \ln a_{\text{Cl}^-, i} - F\phi_i = \mu_{\text{Cl}^-, e}^0 + RT \ln a_{\text{Cl}^-, e} - F\phi_e.$$

При одинаковом выборе стандартного состояния для ионов по обе стороны мембраны (и пренебрежении изменением химического потенциала иона при изменении осмотического давления раствора) при сложении двух последних уравнений получаем основное выражение для мембранного равновесия

$$a_{\text{Na}^+, i} \cdot a_{\text{Cl}^-, i} = a_{\text{Na}^+, e} \cdot a_{\text{Cl}^-, e'} \quad (3.49)$$

из которого при пренебрежении коэффициентами активности следует уравнение, впервые полученное Доннаном

$$[\text{Na}^+]_i [\text{Cl}^-]_i = [\text{Na}^+]_e [\text{Cl}^-]_e. \quad (3.50)$$

Из уравнения (3.50) с учетом предыдущих обозначений концентраций следует

$$x(c_1 + x) = (c_2 - x)^2 \quad \text{и} \quad x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2}. \quad (3.51)$$

Из последнего уравнения следует, что электролит из внешнего раствора равномерно распределяется между ячейками, разделенными мембраной, только при $c_1 = 0$, то есть при отсутствии недиализирующегося электролита. Если же $c_1 \gg c_2$, то x очень мало и свободно диффундирующий электролит, в нашем случае NaCl, практически не будет проникать сквозь мембрану. Например, при стократном превышении c_1 над c_2 через мембрану пройдет всего лишь около 1% соли.

Полученные уравнения хорошо выполняются для растворов, содержащих небольшие концентрации белков. Например, в клетках концентрации недиализирующихся ионов составляют около 0.1 моль/л, что позволяет удерживать постоянный солевой состав внутри клетки при изменении его во внешней среде.

Неравномерное распределение ионов с двух сторон мембраны приводит к существованию мембранного потенциала, возникающего вследствие диффузии разноименно заряженных ионов в различные стороны. В нашем примере ионы натрия диффундируют влево, хлорид ионы – вправо. При этом внутренний раствор заряжается положительно, внешний – отрицательно. Пространственное разделение заряда приводит к появлению электрического поля, тормозящего движение ионов. Диффузия прекращается при достижении стационарного значения потенциала. Из усло-

вия электрохимического равновесия следует, что при распределении электролита 1-1 валентного типа между двумя растворами, разделенными полупроницаемой мембраной, выполняется равенство

$$\Delta\varphi = \varphi_i - \varphi_e = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Na}^+, i}}{a_{\text{Na}^+, e}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-, e}}{a_{\text{Cl}^-, i}} > 0. \quad (3.52)$$

Потенциал, определяемый уравнением (3.52), получил название мембранного потенциала. Мембранный потенциал не может быть измерен непосредственно помещением во внутренний и внешний растворы электродов, обратимых к распределяющимся ионам, так как ЭДС такой цепи будет равна нулю вследствие нахождения этих растворов в термодинамическом равновесии. Поэтому для измерения мембранного потенциала используют систему из двух одинаковых электродов, например, каломельных, соединенных с растворами солевыми мостиками:



Мембранный потенциал зависит как от соотношения активностей ионов в растворах, разделенных мембраной, так и от свойств самой мембраны. Важнейшим свойством мембраны является ее проницаемость – способностью пропускать определенные виды ионов, которые являются потенциалопределяющими при возникновении данного мембранного потенциала. Например, для клеток нервной системы человека, важное значение имеет различие в концентрациях ионов K^+ и Na^+ внутри и снаружи клетки, так как именно эти ионы являются потенциалопределяющими для клеток нервной системы. Через клеточную мембрану ионы K^+ и Na^+ передвигаются по ионным каналам в соответствии с градиентом их концентраций. В состоянии покоя в мембране в основном открыты каналы для прохождения ионов K^+ и практически закрыты натриевые каналы. При возбуждении – наоборот: открыты главным образом каналы для ионов Na^+ и почти полностью закрыты для ионов K^+ . Таким образом, проницаемость клеточной мембраны для ионов K^+ и Na^+ зависит от ее состояния. В покое ионы K^+ из внутриклеточного раствора, где их концентрация в 20 раз выше, чем снаружи, переходят через клеточную мембрану в наружный раствор. При этом наружная поверхность мембраны заряжается положительно за счет перешедших ионов K^+ , а внутренняя поверхность – отрицательно за счет избытка органических анионов, оставшихся внутри клетки. Таким образом, возникает мембранный потенциал покоя препятствующий дальнейшему переходу ионов K^+ из внутриклеточного в наружный раствор и установлению равновесия в их движении. Измерить потенциал покоя клетки можно с помощью двух микроэлектродов, вводимых внутрь клетки и в наружный раствор. Измеренное значение для различ-

ных клеток лежит в пределах от -70 до -90 мВ. Знак минус соответствует тому, что внутренняя поверхность мембраны заряжена отрицательно.

При раздражении клетки химическим, электрическим или механическим путем она переходит в возбужденное состояние, при этом проницаемость ее мембраны для ионов Na^+ становится значительно выше, чем для K^+ . Поэтому ионы Na^+ из наружного раствора, где их концентрация в 9 раз выше, чем внутри клетки, устремляются через клеточную мембрану во внутренний раствор. Ионы Na^+ переносят положительный заряд с наружной поверхности мембраны и перезаряжают ее внутреннюю поверхность, меняя знак ее заряда и вызывая деполяризацию мембраны. При этом мембранный потенциал принимает значение примерно от $+40$ до $+60$ мВ. После прекращения возбуждения мембрана вновь становится проницаемой для ионов K^+ и непроницаемой для Na^+ . Ионы K^+ опять выходят из клетки в соответствии с градиентом концентрации, унося с собой положительный заряд до тех пор, пока на мембране не восстановится потенциал покоя, то есть не произойдет реполяризация мембраны.

В общем случае возникновение потенциалов на мембранах различных клеток связаны с переходом через мембрану не только ионов K^+ и Na^+ , но и ионов Ca^{2+} , Cl^- , H^+ и некоторых других.

Работа внутренних органов, например, сердца, мозга или мышц сопровождается генерированием мембранных потенциалов. Электрические потенциалы, возникающие при деятельности сердца, можно регистрировать с помощью электрокардиографа на электрокардиограмме. Биоэлектрические потенциалы мозга регистрируются на электроэнцефалограмме, мышц – на электромиограмме, желудка – на электрогастрограмме и т.д.

3.2.5. Ионоселективные мембранные электроды

В разделе 3.2.3 были рассмотрены обратимые электроды, потенциалы которых определяются окислительно-восстановительными реакциями, протекающими на границе раздела фаз. Принципиально иной тип электродов представляют собой *ионоселективные электроды (ИСЭ)*, являющиеся электрохимическими системами, потенциал которых определяется процессами распределения ионов между мембраной и раствором. Исторически первыми ИСЭ были стеклянные электроды, обратимые к ионам водорода. Затем были созданы десятки новых ИСЭ на основе жидких и твердых ионитов, моно- и поликристаллов с четко выраженной селективностью к ионам K^+ , Na^+ , Tl^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SCN^- , CN^- , BF_4^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} и многим другим.

Основная часть любого ИСЭ – мембрана, разделяющая два раствора – внутренний и внешний, которые содержат ионы, способные проникать в

мембрану и двигаться в ней. Внутренний раствор содержит только один вид таких ионов, его состав остается неизменным во время работы электрода. Мембрана ИСЭ должна быть проницаема для ионов одного знака заряда и преимущественно для данного сорта ионов в присутствии других ионов того же знака заряда. Разность потенциалов между двумя растворами, соприкасающимися с мембраной, равна алгебраической сумме двух потенциалов на границе раздела мембраны с растворами и диффузионного потенциала внутри мембраны.

Существующие в настоящее время ИСЭ принято классифицировать по типу использованной в них мембраны. В соответствии с этим выделяют

1) *Электроды с твердыми мембранами.* Эти электроды содержат мембрану из нерастворимого кристаллического вещества с ионным характером проводимости. Мембрана разделяет исследуемый раствор и внутренний раствор, в котором находится электрод сравнения. Различают электроды на основе гомогенных мембран – стеклянной, монокристаллической, из сплава солей, спрессованной из порошков солей и на основе гетерогенных мембран, в которых электродноактивное вещество введено в инертную матрицу. Кристаллические мембраны отличаются высокой селективностью, превышающей селективность жидкостных электродов на несколько порядков.

2) *Электроды с жидкими мембранами.* В таких электродах раствор сравнения отделен от анализируемого тонким слоем органической жидкости, содержащей жидкий ионит, не смешивающийся с водой, но селективно реагирующий с определяемым ионом; слой ионочувствительной органической жидкости образуется при пропитке этой жидкостью пористой гидрофобной мембраны из пластика. Эти электроды различают по заряду мембраноактивных частиц: а) частица является большим органическим анионом, например, алкилфосфорной кислоты $R-OPO_2H$, эти электроды обратимы по отношению к катионам; б) мембраноактивная частица – крупный катион, например, четвертичного аммониевого основания, эти электроды обладают анионными функциями; в) электроды с мембраной на основе нейтральных лигандов (антибиотики, циклические и ациклические макромолекулы), эти электроды, как правило, обладают катионными функциями.

Важной характеристикой ионоселективного электрода является его коэффициент селективности, показывающий, во сколько раз электрод более чувствителен к данным ионам, чем к посторонним (мешающим). Например, если коэффициент селективности натриевого электрода по отношению к ионам калия составляет 1000, то это означает, что данный электрод в 1000 раз чувствительнее к наличию ионов натрия, чем ионов калия. Стеклянные ионоселективные электроды широко используют для

определения катионов щелочных металлов в различных биологических пробах – крови, плазме, сыворотках и т.д., в объектах окружающей среды – водах, растениях, различных экстрактах.

Детально устройство и принцип работы ИСЭ рассмотрим на примере стеклянного электрода, обратимого к ионам водорода. Стеклянный электрод представляет собой стеклянную трубку с выдутым на одном конце тонкостенным стеклянным шариком (стеклянная мембрана) (рис. 3.6). Внутри его вмонтирован вспомогательный электрод, который погружён в раствор с постоянным значением pH, содержащий тот ион, по отношению к которому обратим вспомогательный электрод. В качестве внутреннего электрода используют хлорсеребряный или каломельный электроды, находящиеся в растворе соляной кислоты или хлоридном буферном растворе. Этот электрод служит токоотводом. Принцип работы стеклянного электрода основан на обмене катионов щелочных металлов (чаще всего Na^+), содержащихся в структуре стекла, с ионами водорода в растворе. На поверхности стекла при контакте с водой протекают поверхностная диссоциация и гидролиз силикатов:

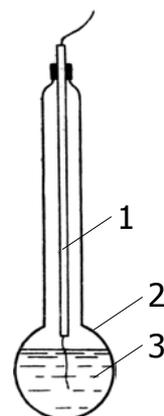
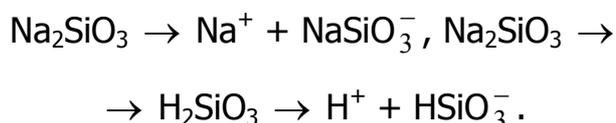
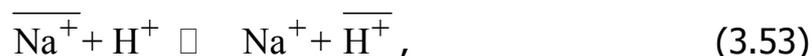


Рис. 3.6. Стеклянный электрод: 1 – внутренний электрод; 2 – стеклянная мембрана; 3 – внутренний раствор.



Очевидно, что степень протекания этих процессов, а следовательно и скачок потенциала на границе раздела раствор – стекло, зависит от pH среды и активности ионов натрия. При погружении стеклянного электрода в исследуемый раствор с течением времени на межфазной границе устанавливается ионообменное равновесие



характеризуемое константой обмена

$$K_{\text{H}^+/\text{Na}^+} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot \overline{a}_{\text{Na}^+}}{\overline{a}_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Na}^+}} , \quad (3.54)$$

где верхняя черта относится к катиону, находящемуся в стекле. В соответствии с этим уравнение для потенциала стеклянного электрода имеет вид

$$\pi = \pi^o + \frac{2.3RT}{F} \lg(a_{\text{H}^+} + K_{\hat{i} \hat{a} \hat{i}} a_{\text{Na}^+}), \quad (3.55)$$

Стеклянные электроды, обладающие рН функцией имеют константу обмена от 10^{-10} до 10^{-12} , поэтому при величинах рН меньших 11 выполняется неравенство $\hat{a}_{\text{H}^+} \ll \hat{E}_{\hat{i} \hat{a} \hat{i}} \cdot \hat{a}_{\text{Na}^+}$ и уравнение (3.55) принимает вид

$$\pi = \pi^o + \frac{2.3RT}{F} \lg a_{\text{H}^+}^{p-p} = \pi^o - \theta \delta \hat{I}, \quad (3.56)$$

где $\theta = 2.3RT/F$.

Схематически стеклянный электрод записывают так

Ag | AgCl, HCl | стеклянная мембрана | H⁺ (исследуемый раствор)

или более кратко

Стекл. электрод (H⁺) | H⁺ (исследуемый раствор).

3.2.6. Типы электрохимических цепей

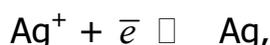
Соединение двух электродов создает электрохимическую цепь. Если оба электрода, составляющие цепь, находятся в одном растворе, то элемент называют *цепью без переноса*, если же электроды пространственно разъединены, то есть находятся в различных сосудах, а электролитический контакт осуществляется при помощи жидкостного соединения, то элемент называют *цепью с переносом*. Все цепи в зависимости от протекающих в них процессов могут быть разделены на *химические и концентрационные*. Концентрационную цепь составляют одинаковые электроды, с той лишь разницей, что активности ионов в растворах, содержащихся в них различны, либо различны активности металла в металлических частях полуэлементов (давления в газовых электродах). Суммарная электрохимическая реакция в таких элементах выражается в выравнивании активностей ионов или металла в полуэлементах, например, в цепи



при $a_1 < a_2$ на левом электроде происходит растворение серебра



на правом восстановление ионов серебра



то есть формально суммарный процесс можно представить как перенос ионов серебра из более концентрированного раствора в менее концентрированный. Если диффузионный потенциал устранен применением электролитического мостика, то ЭДС такой цепи определяется уравнением

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}. \quad (3.57)$$

Рассмотренная цепь является *концентрационной цепью с переносом*. Примером *концентрационной цепи без переноса* является цепь



в которой различны активности кадмия в амальгаме электрода. При $a_1 < a_2$ на левом электроде происходит окисление металлического кадмия, а на правом – восстановление ионов кадмия. Процесс протекает до тех пор, пока не выравняются активности кадмия в амальгаме. ЭДС такой цепи также определяется уравнением (3.57). Концентрационной цепью без переноса является и элемент



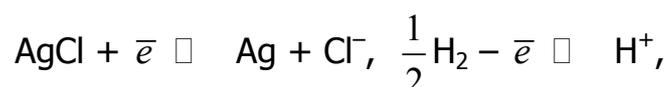
в котором различны давления газообразного водорода. ЭДС этой цепи при $p_1 < p_2$ описывается уравнением

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{1/2}. \quad (3.58)$$

Химические цепи образуют электроды, обратимые к различным ионам. Примером химической цепи без переноса является водород-хлорсеребряный элемент



в котором водородный и хлорсеребряный электроды погружены в один и тот же раствор хлороводорода. При работе в таком элементе на левом электроде окисляется водород, на правом – восстанавливается серебро:



потенциалы электродов описываются уравнениями

$$\pi_+ = \pi_+^o - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}, \quad \pi_- = \pi_-^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}.$$

Суммарная реакция в элементе и его ЭДС описываются уравнениями

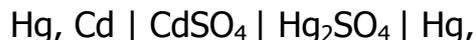


$$E = \pi_+ - \pi_- = \pi_+^o - \pi_-^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{AgCl}} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}}{a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{H}^+}} = E^o - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}.$$

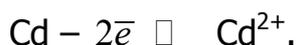
При давлении водорода, равном одной атмосфере имеем

$$E = E^o - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{H}^+} = E^o - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm, \text{HCl}}.$$

Важным в химической практике является элемент Вестона (рис. 3.7),



в котором амальгамный кадмиевый и ртуть-сульфатный электроды находятся в растворе, насыщенном относительно сульфатов кадмия и ртути. ЭДС этого элемента очень мало изменяется со временем и температурой, что позволяет использовать этот элемент в качестве нормального, то есть элемента, по величине ЭДС которого производится настройка приборов, предназначенных для измерения ЭДС. На электродах элемента Вестона протекают реакции



Суммарная реакция в элементе



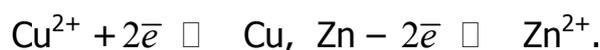
а потенциалы электродов и ЭДС цепи описываются уравнениями

$$\pi_+ = \pi_+^o - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}},$$

$$\pi_- = \pi_-^o + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}},$$

$$E = \pi_+ - \pi_- = \pi_+^o - \pi_-^o - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{Cd}^{2+}}.$$

Примером химического элемента с переносом является рассмотренный ранее элемент Даниэля – Якоби:



$$\pi_+ = \pi_+^o + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}, \quad \pi_- = \pi_-^o + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}},$$

$$E = \pi_+ - \pi_- = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}.$$

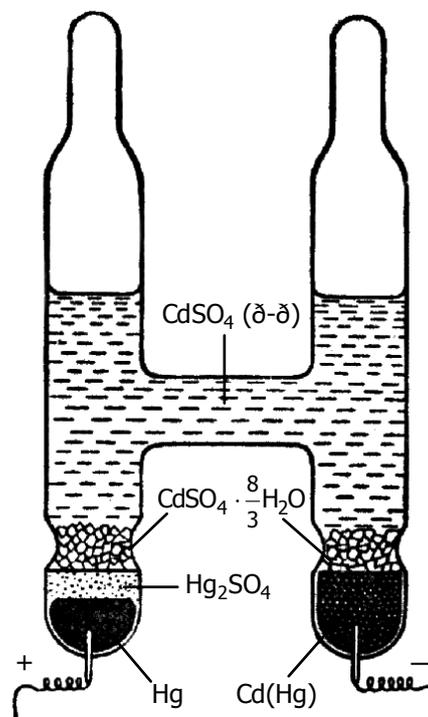


Рис. 3.7. Нормальный элемент Вестона.

3.2.7. Потенциометрия

Потенциометрия – физико-химический метод исследования, основанный на измерении ЭДС различных электрохимических цепей. Потенциометрическим методом можно определять коэффициенты активности электролитов, константы диссоциации слабых электролитов, константы комплексообразования, произведения растворимости малорастворимых соединений, рН растворов и др. Широкое применение ионоселективных электродов позволяет проводить прямое определение активности (концентрации) различных ионов как непосредственно – так называемая *прямая потенциометрия*, так и путем *потенциометрического титрования*. Применяемый в потенциометрическом эксперименте гальванический элемент состоит из индикаторного электрода и электрода сравнения. Потенциал индикаторного электрода зависит от активности (концентрации) определяемого иона. Потенциал электрода сравнения либо остается постоянным в течение эксперимента, что достигается применением цепей с переносом, либо его изменение в ходе работы может быть точно определено.

3.2.7.1. Определение рН потенциометрическим методом

Для определения рН в качестве индикаторного применяют газовый водородный, хингидронный или стеклянный электроды. Возможно использование как концентрационной цепи, так и химической. Примером концентрационной цепи является элемент

$\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{H}^+$, исследуемый р-р || H^+ , стандартный р-р | H_2 | Pt ,
ЭДС которого при пренебрежении остаточным диффузионным потенциалом и при одинаковых давлениях водорода в обоих электродах определяется различием активности ионов водорода в полуэлементах

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^{\text{исл}}}{a_{\text{H}^+}^{\text{станд}}}$$

На практике в качестве растворов с известным значением рН применяют стандартные буферные растворы, вместо водородного электрода чаще используют стеклянный и хингидронный электроды. В качестве химической цепи для определения рН применяют элемент

Стекл. электрод (H^+) | H^+ , исслед. р-р || KCl нас. р-р | $\text{AgCl} | \text{Ag}$,
ЭДС которого при постоянстве концентрации хлорида калия в электроде сравнения определяется величиной рН исследуемого раствора

$$E = E^o - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

Вследствие того, что в зависимости от сорта стекла и некоторых других особенностей стеклянного электрода, величины E^0 и угловой коэффициент зависимости ЭДС от pH могут иметь значение, отличающееся от теоретического значения $\theta = 2.3RT/F$, эту цепь необходимо проградуировать по растворам с точно известным значением pH. Эти данные позволяют построить градуировочный график или найти аналитически коэффициенты линейной зависимости ЭДС от pH, которые в дальнейшем используются при расчетах величины pH. Понятно, что точность потенциометрического определения pH зависит от точности определения pH стандартных буферных растворов, что достигается применением специальных особо точных методик.

3.2.7.2. Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование используют для определения концентраций электролитов, констант диссоциации и комплексообразования. В основном используют цепи с переносом типа

Индикаторный электрод | Исследуемый р-р || KCl насыщенный р-р | AgCl | Ag.

В ходе титрования к исследуемому раствору определенными порциями добавляют титрант и каждый раз измеряют значение ЭДС. При этом образуются малодиссоциирующие соединения, например, вода, комплексы, осадки. Понятно, что один из электродов элемента должен быть обратим к ионам, участвующим в реакции взаимодействия титранта с титруемым веществом. Так при кислотно-основном титровании используют электроды, обратимые к ионам водорода, при определении хлорид ионов – хлорсеребряные и т.п. Точку эквивалентности определяют по резкому изменению (скачку) ЭДС, происходящему вследствие большого изменения концентрации определяемого иона при переходе через точку эквивалентности. Точное значение точки эквивалентности находят по кривым титрования, общий вид которых приведен на рисунке 3.8. В координатах ЭДС – объем титранта точка эквивалентности соответствует вертикальному или, по крайней мере, наиболее близкому к вертикальному участку S-образной кривой титрования, это интегральная кривая. Дифференциальная кривая первого порядка – зависимость величины dE/dV от объема добавленного титранта в точке эквивалентности имеет экстремум, так как в этой точке происходит наибольшее изменение концентрации анализируемого иона. Дифференциальная кривая второго порядка d^2E/dV^2 в точке эквивалентности пересекает ось абсцисс, так как производная от функции в точке экстремума равняется нулю. Потенциометрическое титрование также как и кондуктометрическое позволяет определять концентрации

кислот, различающихся по силе, при их совместном нахождении в растворе.

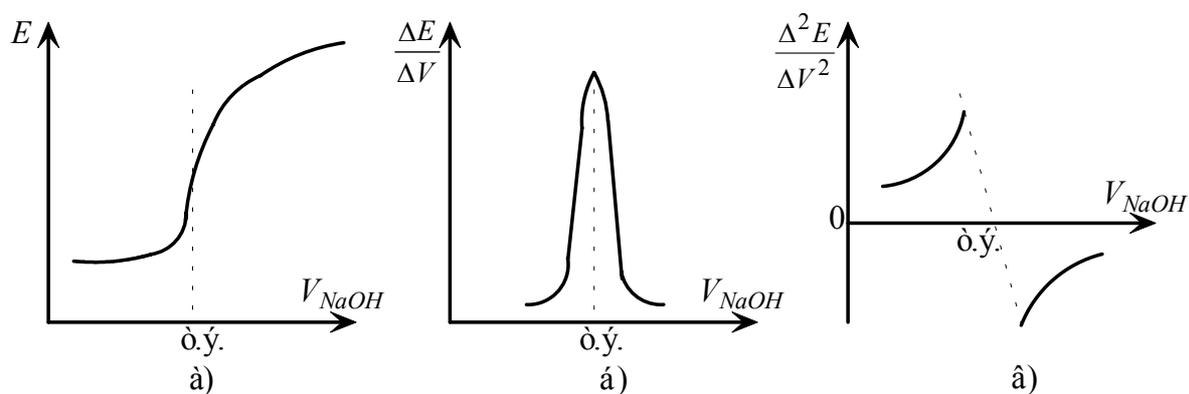


Рис. 3.8. Виды кривых потенциметрического титрования. а) интегральная кривая, б) дифференциальная кривая первого порядка, в) дифференциальная кривая второго порядка.

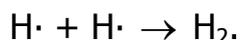
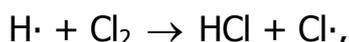
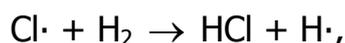
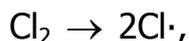
Потенциметрическое титрование находит широкое применение в аналитической практике в силу его высокой точности и селективности. Преимуществом потенциметрического титрования перед индикаторным заключается в возможности определения содержания нескольких веществ в растворе, а также проведения анализа в окрашенных и мутных средах.

ГЛАВА 4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

4.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Изучение термодинамических характеристик химических реакций позволяет определить возможность и степень их протекания, рассчитать условия нахождения системы в состоянии равновесия и т.п. Однако, наряду со многими достоинствами термодинамического подхода, он не дает ответа на вопрос о скорости химического процесса и механизме его протекания, так как в термодинамических уравнениях отсутствуют переменные, зависящие от времени, а вместо конкретного пути реакции рассматриваются только конечное и начальное состояния системы.

Рассмотрение вопросов, связанных с механизмом и закономерностями протекания химических реакций во времени, является задачей химической кинетики. *Химическая кинетика – учение о закономерностях протекания химического процесса во времени и его механизме.* Под механизмом реакции понимается совокупность всех элементарных стадий реакции и их конкретное содержание, то есть по какому пути протекает процесс, каковы его промежуточные продукты и что происходит при взаимодействии частиц. Например, для взаимодействия газообразных хлора и водорода можно представить, что вначале молекула хлора распадается на атомы, затем один из атомов хлора взаимодействует с молекулой водорода и т.д.:



точками здесь обозначены неспаренные электроны атомов. Такая схема иллюстрирует механизм реакции с точки зрения пути протекания. Механизм отдельных элементарных стадий показывает, что происходит с атомом хлора и молекулой водорода при их взаимодействии. Элементарная стадия реакции является совокупностью множества элементарных актов, каждый из которых приводит к изменению химического строения реагентов. К каждому элементарному акту реакции применимо понятие молекулярности: *молекулярность равна числу частиц, взаимодействующих одновременно в элементарном акте реакции.* Поскольку вероятность одновременной встречи четырех и более активных частиц крайне мала, то существуют только моно-, би- и тримолекулярные реакции, причем даже тримолекулярные реакции очень редки.

В качестве скорости химической реакции рассматривают *величину изменения количества вещества за единицу времени в единице объема или изменение концентрации реагирующего вещества за единицу времени*, если объем системы остается постоянным. Скорость реакции можно определять либо по убыли концентрации одного из реагентов, либо по приросту концентрации одного из продуктов реакции. Так как по определению скорость реакции – величина положительная, то в общем случае можно записать:

$$v = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = \pm \left(\frac{dc}{dt} \right)_V, \quad (4.1)$$

где знак плюс берется при рассмотрении концентрации продукта реакции, минус – при рассмотрении концентрации реагента. Поскольку стехиометрические коэффициенты веществ, участвующих в реакции, в общем случае различаются, то и скорости, определенные через изменение концентрации различных веществ, будут разными. Поэтому на практике используют понятие истинной скорости, равной отношению скорости, определенной по изменению какого-либо участника реакции, к стехиометрическому коэффициенту v_i данного вещества:

$$v_{\text{ист}} = \pm \frac{dc_i}{v_i dt}. \quad (4.2)$$

Если использовать величину химической переменной χ , которая определяется соотношениями

$$d\chi = -\frac{dn_{A_i}}{a_i} = \frac{dn_{B_j}}{b_j},$$

то для химической реакции, записанной в общем виде

$$\sum_{i=1}^l a_i A_i = \sum_{j=1}^m b_j B_j,$$

где A_i – реагенты, B_j – продукты реакции, a_i и b_j – стехиометрические коэффициенты, истинная скорость определяется уравнением

$$v_{\text{ист}} = \frac{1}{V} \frac{d\chi}{dt}. \quad (4.3)$$

Согласно *основному постулату химической кинетики*, скорость реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ, взятых в некоторых степенях. Это положение еще иногда называют законом действующих масс, а уравнение, его описывающее – *кинетическим уравнением реакции*. Так, для реакции, записанной выше в общем виде, скорость будет равна

$$v = kc_{A_1}^{n_1} \cdot c_{A_2}^{n_2} \cdot \dots \cdot c_{A_i}^{n_i},$$

где k – константа скорости реакции (удельная скорость), равная скорости реакции при единичных концентрациях реагирующих веществ, n_1, n_2, n_i – порядок реакции по данному веществу. Сумма порядков по всем веществам определяет общий порядок реакции. Константа скорости реакции зависит от температуры и природы реагирующих веществ. Так как, в соответствии с уравнением (4.2), единицей измерения скорости реакции является моль/(л·сек), то константы скорости для реакций разного порядка имеют различные единицы измерения, что позволяет сопоставлять их только для реакций с одинаковым порядком. Для реакций различного порядка сравнивать можно только скорости. Порядок реакции по данному веществу в общем случае не равен стехиометрическому коэффициенту данного вещества и может быть нулевым или дробным. Объясняется это тем, что большинство реакций протекают по сложному механизму через ряд промежуточных стадий, а химическое уравнение отражает только материальный баланс совокупности элементарных стадий. Кроме того, экспериментально определяемый порядок реакции в зависимости от концентрации реагентов может изменять свое значение. Совпадение стехиометрического коэффициента и порядка наблюдается только для элементарных стадий реакции. В отличие от молекулярности, которая имеет четкий физический смысл, порядок реакции является формальной величиной.

В экспериментальной практике применяют различные способы наблюдения за развитием химической реакции во времени. Удобными для проведения кинетического исследования являются реакции, протекание которых может быть приостановлено в определенный момент времени, добавлением, например, какого-либо реагента, тормозящего процесс или охлаждением системы. Остановив протекание реакции в такой системе, производят затем химический анализ ее состава. Наиболее удобны для проведения кинетического исследования методы, основанные на непрерывном наблюдении за состоянием системы. Выбор подходящего метода зависит прежде всего от природы реагирующих веществ и физико-химических свойств системы в целом. Особенно ценными являются такие методы, которые допускают непрерывное наблюдение за ходом реакции без какого-либо вмешательства в ход реакции, как, например, измерение вращения плоскости поляризации и светопоглощения. При исследовании газовых реакций, протекающих с изменением числа молекул, кинетические расчеты легко проводить на основе наблюдений за изменением общего давления в системе. При изучении реакций в растворах, которые сопровождаются выделением малорастворимых газов, например, азота или кислорода, расчеты основываются на измерении давления выделяющегося газа. Для наблюдения за реакциями, которые сопровождаются

изменением концентрации кислот, щелочей, галогенидов, применяют периодический отбор проб для титрования. При изучении кинетики реакций в растворах исследование проводят на основе таких физических свойств, как светопоглощение, вращение плоскости поляризации, электропроводность, коэффициент преломления.

При кинетическом исследовании химического процесса вначале экспериментально определяют скорость реакции. Затем находят порядок реакции по каждому реагенту и константу скорости. Затем эти данные анализируются с целью выяснения механизма реакции, соответствующего установленному кинетическому уравнению.

4.2. НЕОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ

Наиболее простыми для кинетического исследования являются *необратимые реакции*, то есть такие, в которых равновесие сильно смещено в сторону образования продуктов реакции. Это происходит, например, при выходе одного из продуктов из сферы реакции в виде газа или осадка.

Самое простое кинетическое уравнение имеют реакции нулевого порядка. Такой порядок наблюдается, например, для реакции, протекающей на границе раздела фаз, когда убыль реагентов вблизи поверхности постоянно восполняется их диффузией из глубины фазы. Для таких реакций скорость является величиной постоянной

$$v = k_0 c^0 = \text{const}. \quad (4.4)$$

Рассмотрим необратимую реакцию первого порядка, которая в простейшем случае соответствует записи



Такому уравнению отвечает, например, реакция разложения паров диметилового эфира



Если начальная концентрация вещества А равнялась $c_{o,A}$, а через некоторое время она уменьшилась на x , то скорость реакции в любой момент времени можно рассчитать по уравнению

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{d(c_{o,A} - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(c_{o,A} - x).$$

Отсюда, интегрируя получаем

$$\frac{dx}{c_{o,A} - x} = k_1 dt, \quad -\ln(c_{o,A} - x) = k_1 t + \text{const}.$$

Константа интегрирования может быть определена из условия, что в момент времени $t=0$, то есть до начала реакции, $x=0$, поэтому $const = -\ln c_{o,A}$, и

$$\ln \frac{c_{o,A}}{c_{o,A} - x} = k_1 t, \quad (4.5)$$

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{o,A}}{c_{o,A} - x} = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{o,A}}{c_A}, \quad (4.6)$$

где $c_A = c_{o,A} - x$ – концентрация вещества А в момент времени t . Эта концентрация может быть рассчитана по уравнению

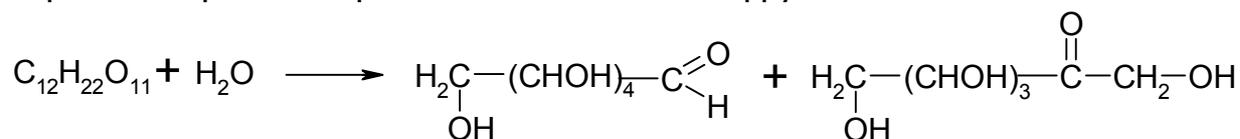
$$c_A = c_{o,A} \cdot e^{-k_1 t}. \quad (4.7)$$

Важным параметром, используемым при кинетическом описании химического процесса, является *время полураспада (период полупревращения)* – время, в течение которого прореагирует половина исходного вещества. Очевидно, что для реакции первого порядка

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}. \quad (4.8)$$

Согласно уравнениям (4.5)-(4.8), для реакции первого порядка концентрация реагента убывает по экспоненциальному закону, линия в координатах $\ln \frac{c_{o,A}}{c_A} - t$ является прямой, а период полупревращения не зависит от начальной концентрации реагента.

Кинетическим уравнением первого порядка описывается реакция инверсии сахарозы с образованием глюкозы и фруктозы



Несмотря на то, что по своему механизму эта реакция является бимолекулярной, для нее характерны кинетические закономерности реакций первого порядка. Согласно основному постулату химической кинетики, скорость этой реакции определяется выражением

$$v = k \cdot c_{C_{12}H_{22}O_{11}} \cdot c_{H_2O}. \quad (4.9)$$

Так как концентрация воды значительно больше концентрации сахарозы, то величина c_{H_2O} в ходе реакции остается практически постоянной. Поэтому для скорости реакции можно записать

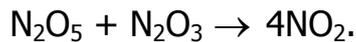
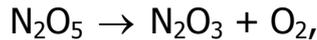
$$v = k' \cdot c_{C_{12}H_{22}O_{11}}, \quad (4.10)$$

где $k' = k \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$. Реакции такого типа называют *псевдомономолекулярными*.

В качестве другого примера несоответствия порядка реакции виду химического уравнения можно привести реакцию разложения азотного ангидрида

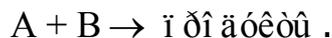


Наиболее вероятным представляется протекание этой реакции через следующие стадии

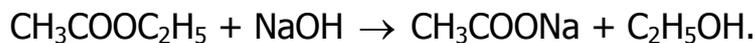


Первая стадия является мономолекулярной и протекает медленно, а вторая – бимолекулярной и быстрой. Так как скорость последовательной реакции определяется наиболее медленной стадией, то в целом кинетика реакции разложения азотного ангидрида будет соответствовать первому порядку.

Рассмотрим необратимую реакцию второго порядка. В простейшем случае, когда стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции равны единице, схематически ее можно записать так



В качестве примера реакции такого типа можно привести реакцию омыления сложного эфира щелочью



Если начальные концентрации обоих веществ одинаковы и равны c_0 , а через некоторое время они уменьшились на x , то скорость реакции в любой момент времени можно рассчитать по уравнению

$$v = -\frac{d(c_0 - x)}{dt} = k_{\text{II}}(c_0 - x)^2.$$

Откуда, разделяя переменные и интегрируя, получаем уравнение

$$-\frac{d(c_0 - x)}{(c_0 - x)^2} = k_{\text{II}} dt, \quad \frac{1}{c_0 - x} = k_{\text{II}} t + \text{const},$$

в котором константа интегрирования также как и в предыдущем случае может быть определена из начальных условий; $\text{const} = \frac{1}{c_0}$. Вводя обозначение для текущей концентрации реагентов $c = c_0 - x$, имеем

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_{\text{II}} t, \quad (4.11)$$

$$k_{II} = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right), \quad (4.12)$$

$$c = \frac{c_0}{1 + c_0 k_{II} t}, \quad (4.13)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{c_0 k_{II}}. \quad (4.14)$$

Таким образом, для реакции второго порядка концентрация реагента убывает в соответствии с уравнением (4.13), линия в координатах $\frac{1}{c} - t$ является прямой, а время полураспада обратно пропорционально начальной концентрации реагентов.

Совершенно аналогично для простейшего случая необратимой реакции третьего порядка при единичных стехиометрических коэффициентах и равных начальных концентрациях реагентов, получим

$$\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2k_{III}t, \quad (4.15)$$

$$c = \frac{c_0^2}{1 + 2c_0^2 k_{III}t}, \quad (4.16)$$

$$k_{III} = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right), \quad (4.17)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2c_0^2 k_{III}}. \quad (4.18)$$

Таким образом, для реакции третьего порядка концентрация реагента убывает в соответствии с уравнением (4.16), прямой линией является график в координатах $\frac{1}{c^2} - t$, а период полураспада обратно пропорционален квадрату начальной концентрации.

4.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

Полученные нами уравнения позволяют рассчитать константы скорости, равновесные концентрации и период полураспада для простейших частных случаев необратимых реакций различных порядков. При определении общего порядка реакции вначале находят порядок по каждому веществу. Для этого начальную концентрацию рассматриваемого вещества берут намного меньше, чем остальных реагентов, для которых в ходе реакции изменение концентрации будет незначительным, поэтому их влия-

ние на скорость реакции постоянно и их концентрации можно включить в константу скорости. Затем экспериментально определяют зависимость концентрации реагента от времени и рассчитывают скорость реакции. Далее полученные данные используют для нахождения порядка реакции по рассматриваемому веществу. Наиболее просто это можно сделать такими методами:

1) Графический метод. Основан на построении графиков зависимости соответствующих функций ($\ln c$, $\frac{1}{c}$, $\frac{1}{c^2}$) от времени. Линейность одного из графиков указывает на соответствие реакции 1-му, 2-му или 3-му порядку по данному веществу.

2) Логарифмирование общего выражения для скорости реакции $v = kc^n$, дает уравнение $\ln v = \ln k + n \ln c$, график которого в координатах $\ln v - \ln c$ линеен, а тангенс угла наклона равен порядку по данному веществу. Этот метод позволяет находить не только целые, но и дробные порядки.

3) Порядок реакции также можно определить по периоду полупревращения для различных начальных концентраций реагента. Соответствие экспериментально определенных $\tau_{1/2}$ одной из полученных зависимостей указывает на соответствующий порядок реакции.

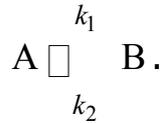
4) Можно также рассчитать константу скорости для различных моментов времени, постоянство получаемых по одному из уравнений ((4.6), (4.12), (4.17)) величин указывает на порядок реакции.

4.4. СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

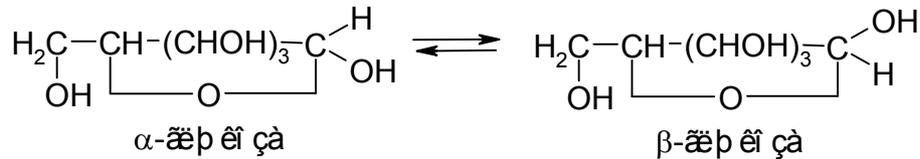
К сложным относят реакции, которые протекают по механизму, включающему более одной стадии, то есть здесь одновременно протекают несколько элементарных реакций. Многие из сложных реакций имеют дробный или изменяющийся во времени порядок. Основные типы таких реакций: обратимые, параллельные, последовательные, сопряженные. При исследовании сложных реакций используют *принцип независимости отдельных стадий*, согласно которому *при протекании в системе нескольких реакций каждая из них протекает независимо от других*. Основная задача при исследовании сложных реакций – определение констант скоростей и порядка каждой стадии.

4.4.1. Обратимые реакции

В простейшем случае обратимую реакцию можно представить в виде



Этой схеме отвечает, например, реакция взаимного перехода стереоизомеров (мутаротации) глюкозы



Так как в системе протекают две противоположно направленные реакции, то общая скорость определяется разностью скоростей прямой и обратной реакций

$$v = \frac{dx}{dt} = k_1(c_{o,A} - x) - k_2(c_{o,B} + x) = (k_1 + k_2) \left[\frac{k_1 c_{o,A} - k_2 c_{o,B}}{k_1 + k_2} - x \right].$$

Очевидно, что в момент равновесия скорости прямой и обратной реакций равны, а общая скорость равна нулю, поэтому в момент равновесия выражение в квадратных скобках равно нулю

$$\frac{k_1 c_{o,A} - k_2 c_{o,B}}{k_1 + k_2} - x = 0, \quad \frac{k_1 c_{o,A} - k_2 c_{o,B}}{k_1 + k_2} = x_{\delta}.$$

где x_{δ} – количество вещества В, которое образуется к моменту равновесия. Интегрируя, имеем

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) [x_p - x], \quad -\ln(x_p - x) = (k_1 + k_2)t + const \text{ и}$$

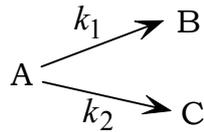
$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_p}{x_p - x}. \quad (4.19)$$

Для нахождения значений каждой из констант скорости используют значение константы равновесия реакции K

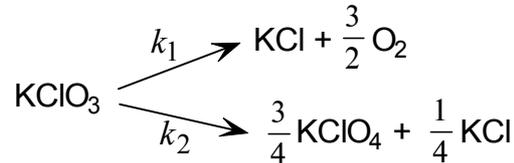
$$K = \frac{c_{o,B} + x_p}{c_{o,A} - x_p} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (4.20)$$

4.4.2. Параллельные реакции

Наиболее простой случай параллельных реакций можно представить так



Этой схеме соответствует, например, реакция термического разложения бертолетовой соли



Общая скорость расходования вещества А в такой реакции определяется суммой скоростей двух реакций

$$v = \frac{dx}{dt} = k_1(c_{o,A} - x) + k_2(c_{o,A} - x) = (k_1 + k_2)(c_{o,A} - x), \quad (4.21)$$

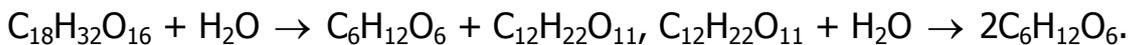
где x – количество вещества А, которое прореагировало к рассматриваемому моменту времени. Очевидно, что если скорости отдельных направлений существенно различаются, то общая скорость убыли вещества А будет определяться в основном скоростью наиболее быстрой стадии.

4.4.3. Последовательные реакции

Последовательные реакции включают в себя ряд стадий, в которых образующиеся продукты подвергаются дальнейшему превращению. В простейшем случае такую реакцию можно записать следующим образом



По этой схеме протекает, например, гидролиз трисахарида $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$:



В общем случае число стадий может быть большим, а точное решение для нахождения значений отдельных констант скоростей очень сложным. При исследовании таких реакций используют *метод стационарных концентраций М. Боденштейна (1913)*, согласно которому *через небольшое время от начала реакции в системе устанавливается стационарное состояние, характеризуемое равенством скоростей распада и образования промежуточного соединения*, то есть для записанной выше реакции производная dc_B/dt равна нулю

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1c_A - k_2c_B = 0 \Rightarrow c_B = \frac{k_1}{k_2}c_A. \quad (4.22)$$

Таким образом, принцип стационарности позволяет находить концентрацию промежуточного вещества аналитически, без решения диффе-

ренциальных уравнений, что существенно облегчает расчеты. Другим основным положением, используемым при исследовании последовательных реакций, является представление о том, что *общая скорость сложной реакции определяется скоростью наиболее медленной стадии*, такая стадия называется *лимитирующей*. Более подробно применение этих положений мы рассмотрим при изучении ферментативного катализа.

4.5. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

В соответствии с эмпирическим *правилом Вант-Гоффа*, при изменении температуры на 10 °С скорость большинства реакций увеличивается примерно в 2-4 раза. Очевидно, что это связано с таким же увеличением константы скорости. Математически это правило записывается так:

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (4.23)$$

где γ – *температурный коэффициент Вант-Гоффа*, показывающий во сколько раз изменяется константа скорости реакции при повышении температуры на 10 °С, обычно его значение составляет от 2 до 4. Более точно зависимость константы скорости от температуры передается эмпирическим уравнением Аррениуса, согласно которому логарифм константы скорости линейно зависит от $1/T$

$$\ln k = A - \frac{B}{T}. \quad (4.24)$$

Из этого уравнения следует, что константа скорости может быть представлена как произведение двух множителей, один из которых зависит от температуры, а другой – нет:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln k_o, \quad (4.25)$$

$$k = k_o e^{-E_a/RT}, \quad (4.26)$$

где k_o – *предэкспоненциальный множитель*, E_a – *экспериментальная энергия активации реакции*. В соответствии с этими обозначениями имеем

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_p = \frac{E_a}{RT^2}. \quad (4.27)$$

Коэффициенты уравнения Аррениуса могут быть легко найдены, например, графическим методом. Для этого необходимо построить график зависимости $\ln k$ от $1/T$, который является прямой линией. Тангенс угла наклона этой прямой соответствует величине $-E_a/R$, а отрезок, отсекае-

мый на оси ординат – $\ln k_o$. Объяснение физического смысла коэффициентов k_o и E_a уравнения Аррениуса может быть сделано на основе теоретических представлений химической кинетики.

4.6. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

4.6.1. Теория активных соударений

Теория активных соударений для объяснения кинетических закономерностей реакций использует основные положения молекулярно-кинетической теории о движении молекул газов и понятие об энергетическом барьере, который необходимо преодолеть реагентам для образования продуктов реакции. Основное предположение теории заключается в том, что для протекания реакции необходимо столкновение молекул реагентов. Поэтому константа скорости реакции пропорциональна числу соударений молекул в единице объема системы. Согласно молекулярно-кинетической теории газов, число соударений молекул А и В в единице объема определяется выражением

$$z_o = c_A \cdot c_B \cdot d_{AB}^2 \sqrt{8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}, \quad (4.28)$$

где c_A, c_B – количество молекул реагентов в единице объема; d_{AB} – эффективный диаметр столкновения – расстояние между центрами молекул, при котором происходит акт химического взаимодействия, в простейшем случае эта величина равна сумме радиусов реагирующих молекул $d_{AB} = r_A + r_B$; M_A и M_B – молярные массы реагентов. Величина z_o очень велика. Если бы каждое столкновение молекул приводило к реакции, то практически все они протекали бы мгновенно. Однако для протекания реакции необходимо выполнение еще ряда условий:

– молекулы должны обладать повышенной энергией по сравнению с обычным состоянием; число столкновений молекул, обладающих достаточной для протекания реакции энергией E , согласно распределению молекул по энергии Больцмана, равно

$$z_{\text{акт}} = z_o e^{-\frac{E}{RT}}; \quad (4.29)$$

– кроме наличия достаточной энергии при столкновении молекулы должны быть так ориентированы в пространстве, чтобы их реакционные центры пришли во взаимодействие, это учитывается введением множителя P , называемого *стерическим фактором*.

Таким образом, скорость бимолекулярной реакции определяется выражением

$$v = P \cdot z_o \cdot e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (4.30)$$

Так как, согласно основному постулату химической кинетики, $v = k c_A c_B$, то

$$k = P \cdot d_{AB}^2 \sqrt{8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (4.31)$$

$$k_o = P \cdot d_{AB}^2 \sqrt{8\pi R \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}, \quad (4.32)$$

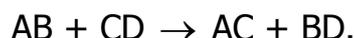
$$\ln k = \ln k_o + \frac{1}{2} \ln T - \frac{E}{RT}, \quad (4.33)$$

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{2T} + \frac{E}{RT^2} = \frac{E + \frac{1}{2}RT}{RT^2}. \quad (4.34)$$

В соответствии с уравнением Аррениуса $\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_p = \frac{E_a}{RT^2}$, поэтому

$E_a = E + \frac{1}{2}RT$. Таким образом, энергия активации определяется в основном избыточной энергией молекул.

Необходимость наличия избыточной энергии молекул для активации можно объяснить следующими соображениями. Рассмотрим бимолекулярную реакцию



Прежде чем произойдет превращение молекул АВ и CD в молекулы АС и ВD, они должны сблизиться на такое расстояние, когда возможно перераспределение электронной плотности между атомами, входящими в состав реагентов. Очевидно, что это требует затраты энергии на преодоление сил отталкивания. Для перераспределения электронной плотности с образованием молекул продуктов также требуется некоторая энергия для разрыва или частичного ослабления исходных химических связей в молекулах АВ и CD. Таким образом, для протекания реакции необходимо сообщить реагентам некоторую избыточную энергию. Эта энергия обычно значительно меньше энергии связей в реагирующих молекулах, так как присутствие молекулы другого реагента способствует перераспределению электронной плотности в молекулах.

Описанный процесс взаимодействия молекул изображен на схематическом рисунке 4.1, на ординате которого отложена энергия реагирующей системы U на различных этапах протекания реакции. В начальном положении обе молекулы АВ и CD находятся на достаточно большом расстоянии одна от другой и система имеет начальную энергию U_0 . При сближении реагирующих молекул начинается перераспределение связей, на что требуется затратить некоторую энергию, равную энергии активации. После произошедшего химического превращения молекулы АС и ВD расходятся на достаточно большое расстояние и конечная система приобретает энергию U_1 . Разность величин U_1 и U_0 соответствует тепловому эффекту реакции. Несмотря на то, что в целом при образовании молекул АС и ВD энергия выделяется ($\Delta H < 0$), реакция все же не идет до тех пор, пока не произойдет увеличения энергии исходной системы до значения, отвечающего вершине энергетического барьера. Высота этого барьера и равна энергии активации E_a .

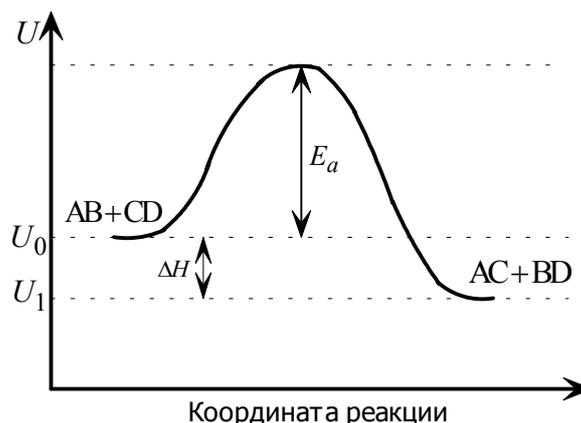
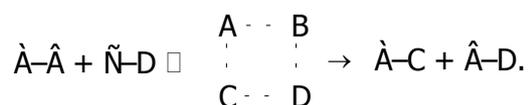


Рис. 4.1. Путь химической реакции

4.6.2. Теория активированного комплекса

Начало разработки этой теории было положено работами Г. Эйринга и М. Поляни вначале 30-х годов XX века. Её основой является положение о протекании химической реакции через равновесную стадию образования неустойчивого промежуточного продукта – активированного комплекса, который затем практически полностью переходит в продукт реакции. Рассмотренную в предыдущем разделе бимолекулярную реакцию можно представить протекающей следующим образом



Активированный комплекс во многих отношениях напоминает обычные молекулы. Можно считать, что в нем уже образовались новые связи между атомами, а старые – ослаблены, но еще не разорваны. Существование комплекса соответствует максимуму энергии системы, изображенной на рисунке 4.1. Скорость образования продуктов реакции определяется скоростью распада промежуточного соединения, которая равна отношению

концентрации активированного комплекса $c^\#$ к средней продолжительности его жизни $\tau^\#$

$$v = \frac{c^\#}{\tau^\#}. \quad (4.35)$$

Так как активированный комплекс находится в равновесии с реагентами, то его концентрация определяется константой равновесия $K^\#$ его образования

$$K^\# = \frac{c^\#}{c_1 \cdot c_2 \dots c_i}, \quad (4.36)$$

где c_1, c_2, c_i – равновесные концентрации реагентов. Величина $\tau^\#$ может быть вычислена с помощью методов статистической физики

$$\tau^\# = \frac{h}{k_A T}, \quad (4.37)$$

где h – постоянная Планка, k_A – постоянная Больцмана; для обычных температур эта величина примерно равна 10^{-13} секунд. С учетом этого основное уравнение теории переходного состояния имеет вид

$$v = \frac{k_A T}{h} K^\# c_1 \cdot c_2 \dots c_i, \quad (4.38)$$

$$k = \frac{k_A T}{h} K^\#. \quad (4.39)$$

Константу равновесия реакции образования активированного комплекса можно рассчитать через разность энергии Гиббса переходного состояния и исходных веществ

$$K^\# = \exp\left(-\frac{\Delta G^\#}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H^\#}{RT} + \frac{\Delta S^\#}{R}\right), \quad (4.40)$$

откуда получим

$$k = \frac{k_A T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\#}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\#}{RT}}, \quad (4.41)$$

$$\ln k = \left(\ln \frac{k_A}{h} + \frac{\Delta S^\#}{R}\right) + \left(\ln T - \frac{\Delta H^\#}{RT}\right), \quad (4.42)$$

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^\#}{RT^2} = \frac{\Delta H^\# + RT}{RT^2}. \quad (4.43)$$

Сравнивая полученное выражение с уравнением Аррениуса, находим, что энергия активации в основном определяется изменением энтальпии при образовании активированного комплекса

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT, \quad (4.44)$$

а предэкспоненциальный множитель – изменением энтропии этого процесса

$$k_0 = \frac{k_A}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}. \quad (4.45)$$

4.7. КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Гетерогенные химические реакции, протекающие между веществами, находящимися в различных фазах, являются весьма распространенными. Главная особенность таких процессов заключается в том, что взаимодействие протекает на границе раздела фаз. Величина площади поверхности раздела и состояние молекул реагентов на этой поверхности являются важнейшими факторами, определяющими скорость образования продуктов реакции. В качестве скорости гетерогенной химической реакции используют величину, равную количеству вещества, реагирующего за единицу времени на единице площади поверхности раздела фаз или количеству продукта реакции, образующегося за единицу времени на единице площади:

$$v = \pm \frac{1}{s} \frac{dn}{dt}, \quad (4.46)$$

где s – площадь поверхности раздела.

Химическое взаимодействие, протекающее на границе раздела фаз, приводит к возникновению различий в составе поверхностного слоя и объемной фазы – содержание продуктов реакции в поверхностном слое выше, а реагентов ниже, чем в объеме каждой из фаз. Разность концентраций приводит к возникновению диффузионных потоков вещества внутри системы, осуществляющих доставку реагентов к границе раздела фаз и отвод продуктов реакции из поверхностного слоя вглубь фазы. Поэтому в ходе реакций, протекающих на границе раздела фаз, можно выделить такие стадии: 1) перенос реагентов к поверхности раздела; 2) химическое превращение; 3) отвод продуктов из сферы реакции. Стадии 1) и 3) чаще всего осуществляются за счет диффузии. Таким образом, скорость гетерогенной химической реакции определяется не только скоростью химического превращения на границе раздела фаз, но и скоростью диффузии. Так как скорость образования продукта реакции определяется

наиболее медленной стадией, то в зависимости от условий протекания скорость суммарного процесса может определяться либо скоростью химического превращения, либо скоростью диффузии. Если лимитирующей стадией гетерогенного процесса является диффузия, то говорят, что процесс протекает в *диффузионной области*. Если скорость химической реакции меньше скорости диффузии, то говорят, что процесс протекает в *кинетической области*. При сравнимых скоростях диффузии и химического превращения процесс протекает в *переходной области*. Так как с повышением температуры на 10 градусов скорость диффузии возрастает приблизительно в 1.2 раза, а скорость химической реакции в 2-4 раза, то повышение температуры должно переводить процесс в диффузионную область протекания, а понижение температуры – в кинетическую. Для процессов, скорость которых определяется диффузией, большое значение имеет способ проведения процесса, то есть постоянно ли положение взаимодействующих фаз в пространстве, происходит ли в системе перемешивание и т.п.

Кроме трех указанных стадий гетерогенного химического процесса в ходе реакций, протекающих на твердых поверхностях, большое значение имеют стадии адсорбции реагентов на поверхности и десорбции образующихся продуктов.

Скорость диффузии, равная количеству вещества, диффундирующего через поверхность раздела площадью s в единицу времени, определяется законом Фика (1855)

$$\frac{dn}{dt} = -Ds \frac{dc}{dx}, \quad (4.47)$$

где D – коэффициент диффузии, численно равный количеству вещества, диффундирующего через единичную площадь поверхности при единичном градиенте концентрации в единицу времени; $\frac{dc}{dx}$ – градиент концен-

трации диффундирующего вещества; минус в уравнении закона Фика указывает на то, что диффузия вещества протекает в направлении убывания его концентрации.

Согласно уравнению Стокса–Эйнштейна, коэффициент диффузии равен

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}, \quad (4.48)$$

где r – радиус диффундирующей частицы, η – вязкость среды.

4.8. СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ

Во многих случаях скорость процессов, протекающих на границе твердого тела с жидкостью, определяется скоростью растворения. Процесс растворения может быть разделен на два этапа: 1) взаимодействие твердого тела с растворителем с образованием вокруг поверхности вещества тонкого слоя насыщенного раствора; 2) диффузия растворенного вещества вглубь жидкой фазы. Согласно результатам исследований В. Нернста (1904), процесс взаимодействия вещества с растворителем на границе раздела фаз протекает намного быстрее, чем диффузия растворенного вещества из приповерхностной области в объем раствора. Поэтому около поверхности твердой фазы образуется слой раствора вещества толщиной δ , в котором концентрация вещества изменяется от насыщенного до значения в объеме раствора. Для многих веществ в воде при 20 °С величина δ составляет около $3 \cdot 10^{-5}$ м. Так как скорость процесса растворения в целом определяется скоростью диффузии, как наиболее медленной стадии, то для описания кинетических закономерностей растворения можно использовать закон Фика. Градиент концентрации растворяемого вещества в направлении от твердой фазы в глубину жидкой при этих условиях будет равен

$$\frac{dc}{dx} = \frac{\tilde{n} - c_{i \text{ à } \tilde{n}}}{\delta}, \quad (4.49)$$

где $c_{i \text{ à } \tilde{n}}$ и c – концентрация насыщенного раствора вещества и его концентрация в объемной фазе. Общая скорость растворения, равная изменению концентрации вещества в единице объема жидкой фазы, определяется выражением

$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt} = -\frac{1}{V} \cdot D_s \frac{\tilde{n} - c_{i \text{ à } \tilde{n}}}{\delta} = k(c_{i \text{ à } \tilde{n}} - \tilde{n}), \quad (4.50)$$

где $k = \frac{D_s}{V\delta}$ – константа скорости растворения. Таким образом, скорость процесса растворения описывается кинетическим уравнением первого порядка. Первый порядок скорости реакции будет наблюдаться для всех процессов, в которых лимитирующей стадией будет диффузия или растворение твердых веществ. В результате интегрирования уравнения (4.50) получаем

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{i \text{ à } \tilde{n}}}{\tilde{n}_{i \text{ à } \tilde{n}} - \tilde{n}}. \quad (4.51)$$

Это уравнение выполняется при следующих условиях: 1) температура остается постоянной; 2) объем системы не изменяется; 3) площадь поверхности растворения и толщина слоя δ также должны быть постоянными.

Постоянство величины δ обеспечивается постоянством скорости перемешивания системы.

4.9. КАТАЛИЗ

Катализом называют явление изменения скорости химической реакции в присутствии веществ, которые не входят в стехиометрическое уравнение химической реакции, а их количество и состав до и после реакции остается неизменным.

Вещества, изменяющие скорость реакции, но не расходующиеся в результате ее протекания, называют катализаторами. Количество катализатора может быть очень небольшим, но скорость реакции в первом приближении пропорциональна количеству катализатора. В некоторых реакциях катализатором может быть один из продуктов, такие реакции называют *автокаталитическими*.

Скорость реакции может возрастать под действием катализатора, в этом случае катализ называют *положительным*, при уменьшении скорости реакции в присутствии катализатора – *отрицательным*.

Для обратимой реакции *катализатор не смещает положения равновесия*, а только ускоряет его достижение. Это и понятно, так как начальное и конечное состояния системы с катализатором и без него одинаковы.

Действие катализатора специфично, то есть любой катализатор оказывает влияние только на определенную группу реакций. Например, медь и никель наилучшим образом подходят для проведения реакций гидрирования и дегидрирования, серебро – для реакций окисления. Особенно сильно специфичность выражена у ферментов – природных катализаторов биологических процессов.

Активность катализатора может быть изменена в результате воздействия некоторых веществ, которые сами катализаторами не являются. Если эти вещества усиливают действие катализатора, их называют *проторами*, если снижают – *каталитическими ядами или ингибиторами*. Например, как катализатор при синтезе аммиака используется железо, промотированное оксидами щелочных металлов. В качестве каталитических ядов чаще всего выступают соединения серы, мышьяка, свинца и др.

Различают *гомогенный катализ*, когда и катализатор, и реагирующие вещества находятся в одной фазе, и *гетерогенный*, или *контактный*, катализ, при котором катализатором обычно является твердое вещество в газообразной или жидкой реакционной смеси.

Влияние катализатора на скорость реакции объясняется тем, что он входит в состав активного комплекса и изменяет энергию активации реакции. При распаде активного комплекса происходит регенерация ката-

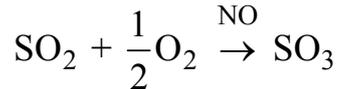
лизатора, при этом количество катализатора остается постоянным, но его физическое состояние может измениться. Схематически для реакции типа



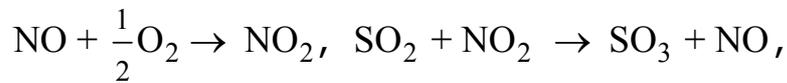
путь протекания в присутствии катализатора можно представить так



Например, при получении серной кислоты для окисления диоксида серы до триоксида в качестве катализатора используют NO. Суммарная реакция



может быть представлена как сумма ниже приведенных стадий



в которых в качестве промежуточного соединения катализатора с реагентами выступает диоксид азота.

Схематически изменение потенциальной энергии системы при протекании реакции представлено на рисунке 4.2. Изменение величины энергии активации ΔE_a соответствует изменению константы скорости реакции по сравнению с обычными условиями протекания в соответствии с уравнением

$$\frac{k_{\text{кат}}}{k} = e^{\frac{\Delta E_a}{RT}}, \quad (4.52)$$

где $k_{\text{кат}}$ – константа скорости каталитической реакции.

При гетерогенном катализе большое значение имеют стадии адсорбции реагентов на поверхности твердого катализатора и последующей десорбции продуктов. В существующих ныне теориях гетерогенного катализа предполагается, что в результате адсорбции реагентов образуются либо неустойчивые промежуточные продукты

взаимодействия с катализатором, либо повышается их химическая активность, что и приводит к снижению энергии активации. Адсорбция реагентов

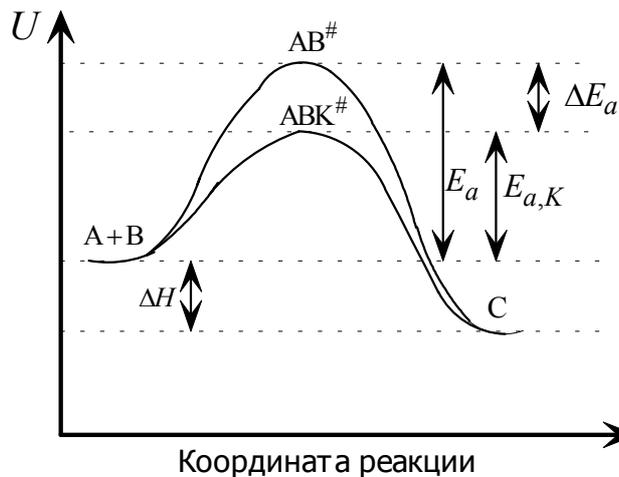


Рис. 4.2. Путь каталитической и некаталитической реакции.

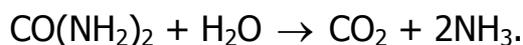
тов происходит на активных центрах поверхности катализатора, в качестве которых выступают места ненасыщенности силового поля кристаллической решетки катализатора. Ими могут быть ребра, трещины, выступы и другие места неоднородности поверхности. Важным фактором является то, что время соприкосновения частиц на катализаторе значительно больше, чем в газовой фазе, что также способствует ускорению протекания реакции.

4.10. ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ КАТАЛИЗ

Ферментативные реакции обычно относят к гетерогенно-каталитическим реакциям, в которых роль катализаторов выполняют *ферменты*. Ферменты состоят либо целиком, либо в основном из белков, то есть являются полимерами, образованными из аминокислот и имеющими определенную пространственную структуру из полипептидных цепей.

Ферменты обладают высокой *специфичностью*. Каждый фермент катализирует только определенный химический процесс или определенную группу превращений. Реакцию можно сравнить с замком, а фермент с ключом, и как не всяким ключом можно открыть любой замок, так и для ускорения данной реакции необходим свой фермент. Так, ферменты группы карбогидраз катализируют реакции гидролиза углеводов и практически не влияют на расщепление белков, в то время как фермент пепсин способствует расщеплению белков, но не влияет на протекание гидролиза углеводов.

Ферменты катализируют как процессы разложения, так и процессы синтеза, в частности синтеза белков. Каталитическая активность ферментов чрезвычайно высока. Так, время полупревращения для реакции разложения мочевины водой



при 25° С без катализатора составляет 10⁹ с, а в присутствии фермента уреазы оно уменьшается до 10⁻⁴ с. Каталитическая активность ферментов намного выше, чем действие известных неорганических катализаторов. Например, при 25 °С под действием 1 моль фермента алкогольдегидрогеназы за одну секунду происходит окисление 720 моль спирта до уксусного альдегида, в то время как на промышленных катализаторах из меди за это время при 200 °С происходит окисление не более, чем одного моль спирта на 1 моль катализатора.

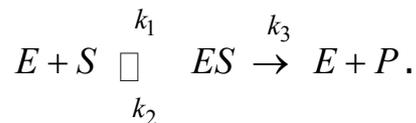
Каталитической активностью обладает не вся молекула фермента, а лишь определенный ее участок, называемый *активным центром*. Активный центр соединяется с молекулой реагирующего вещества, образуя непрочное промежуточное соединение, способное к дальнейшим превраще-

ниям. При этом активный центр вступает в соединение только с теми молекулами, структура которых подобна структуре активного центра. В состав небелковой части фермента могут входить ионы металлов и некоторые органические вещества. Если последние проявляют каталитическую активность, входя в активный центр фермента, то их называют *коферментами*.

Активность ферментов зависит от pH среды, концентрации фермента и температуры. Каждый фермент проявляет максимум активности при определенном значении pH. Повышение температуры приводит к увеличению активности фермента, однако при 40-50 °C достигается ее максимум. При дальнейшем увеличении температуры каталитическое действие ферментов ослабляется, так как начинается их тепловая денатурация.

Активность ферментов может быть снижена в результате воздействия ингибиторов. Существуют два типа ингибиторов – обратимые и необратимые. При *обратимом ингибировании* устанавливается равновесие между ферментом и ингибитором. При *необратимом ингибировании* активность фермента постепенно подавляется и может быть достигнута полная его инактивация, если концентрация необратимого ингибитора превышает концентрацию фермента.

Для описания кинетики ферментативных реакций используют уравнение, полученное Л. Михаэлисом и М. Ментен в 1913 г. Рассмотрим вывод данного кинетического уравнения для гомогенного каталитического процесса на примере реакции с одним исходным веществом (субстратом) S , которое превращается в продукт P в присутствии катализатора E (в частности, таким катализатором может быть фермент):



Через некоторое время от начала реакции, можно считать, что концентрация промежуточного комплекса ES становится постоянной, то есть в системе наступает стационарное состояние. В этих условиях справедливо уравнение

$$\frac{dc_{ES}}{dt} = k_1 c_E c_S - k_2 c_{ES} - k_3 c_{ES} = 0, \quad (4.53)$$

$$c_{ES} = \frac{k_1}{k_2 + k_3} c_E c_S = \frac{1}{K_M} c_E c_S, \quad (4.54)$$

где K_M – константа Михаэлиса. Так как $c_E + c_{ES} = c_{o,E}$, где $c_{o,E}$ – начальная концентрация фермента, то $c_E = c_{o,E} - c_{ES}$ и

$$c_{ES} = \frac{1}{K_M} c_S (c_{o,E} - c_{ES}), \quad c_{ES} \left(1 + \frac{c_S}{K_M}\right) = \frac{1}{K_M} c_S c_{o,E},$$

$$c_{ES} = \frac{c_S c_{o,E}}{K_M \left(1 + \frac{c_S}{K_M}\right)} = \frac{c_S c_{o,E}}{K_M + c_S}.$$

Скорость образования продукта реакции будет определяться выражением

$$v = \frac{dc_P}{dt} = k_3 c_{ES} = \frac{k_3 c_{o,E} c_S}{K_M + c_S}. \quad (4.55)$$

Согласно полученному уравнению, скорость реакции прямо пропорциональна количеству катализатора и концентрации субстрата. Если $c_S \ll K_M$, скорость образования продукта прямо пропорциональна c_S . Если же $c_S \gg K_M$, то скорость образования продукта реакции не зависит от c_S и имеет максимальную величину. В этих условиях весь катализатор входит в состав промежуточного соединения ES , концентрация которого равна $c_{o,E}$. Поэтому можно ввести величину максимальной скорости

$$v_{\max} = k_3 c_{o,E}. \quad (4.56)$$

Используя это соотношение, преобразуем уравнение (4.55) к виду

$$v = \frac{dc_P}{dt} = \frac{v_{\max} c_S}{c_S + K_M}. \quad (4.57)$$

Это уравнение называют уравнением Михаэлиса–Ментен. Согласно этому уравнению, константа Михаэлиса численно равна концентрации субстрата, при которой скорость составляет половину от максимальной. Зависимость скорости каталитической реакции от концентрации субстрата при выполнении уравнения Михаэлиса–Ментен имеет вид, показанный на рисунке 4.3.

Величину v_{\max} можно определить экспериментально, если удастся провести кинетические измерения при условии $c_S \gg K_M$. Скорость реакции при этом не зависит от концентрации субстрата до тех пор, пока последняя не уменьшится до уровня, соизмеримого с величиной K_M . Для определения

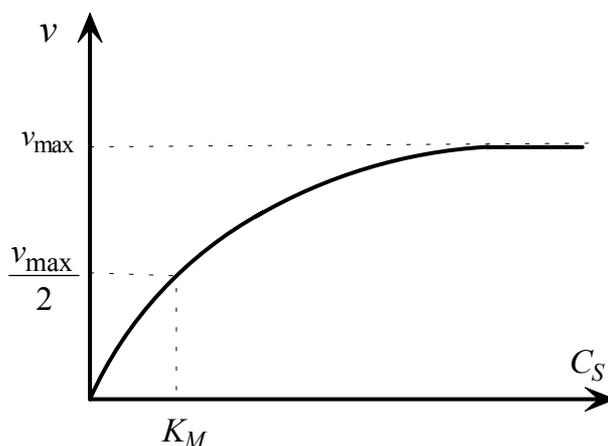


Рис. 4.3. Зависимость скорости каталитической реакции от концентрации субстрата.

v_{\max} и K_M удобнее использовать уравнение Михаэлиса–Ментен в следующем виде

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{c_S}. \quad (4.58)$$

Эта форма уравнения получена Лайнуивером и Берком. Очевидно, что в координатах $\frac{1}{v} - \frac{1}{c_S}$ график этой зависимости будет линейным. Тангенс

угла наклона этой прямой равен $\frac{K_M}{v_{\max}}$, а отрезок, отсекаемый на оси ор-

динат – $1/v_{\max}$. Величина константы Михаэлиса K_M для различных систем изменяется от 1 до 10^{-8} моль/л. Помимо природы субстрата, она зависит от величины pH, температуры и других факторов. Поэтому значение K_M приводят для характеристики конкретных фермент–субстратных систем в определенных условиях.

Ферментативный катализ играет огромную роль везде, где речь идет о живых организмах. Для повышения жизнедеятельности организма и улучшения обмена веществ создано много ферментативных препаратов, используемых в качестве лекарственных средств. Широкое применение получили ферментативные препараты при нарушениях функции желудочно-кишечного тракта, связанных с недостаточной выработкой пищеварительных ферментов. Так, при некоторых формах гастрита применяются препараты пепсин или панкреатин. Успешно применяются ферменты и в тех случаях, когда необходимо разрушить накопившиеся в большом количестве белковые образования (при ожогах, гнойных ранах, гнойно-воспалительных заболеваниях легких и т.д.). В этих случаях применяются протолитические ферменты, приводящие к быстрому гидролизу белков и способствующие рассасыванию гнойных скоплений. Для лечения ряда инфекционных заболеваний используются препараты лизоцима, которые разрушают оболочку некоторых болезнетворных бактерий. Очень важны ферменты, которые рассасывают тромбы (сгустки крови внутри кровеносных сосудов). Это плазмин, содержащийся в крови; ферменты поджелудочной железы – трипсин и химотрипсин. На их основе с разными добавками созданы лекарственные ферментные препараты – стрептокиназа, стрептаза и другие, широко применяемые в медицине.