

Министерство образования Республики Беларусь

**Учреждение образования
«Гомельский государственный технический
университет имени П. О. Сухого»**

Кафедра «Материаловедение в машиностроении»

О. А. Стоцкая

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КУРС ЛЕКЦИЙ

**по одноименной дисциплине для студентов
специальности 1-36 02 01 «Машины и технология
литейного производства» специализации 1-42 01 01-01 02
«Электрометаллургия черных и цветных металлов»
дневной и заочной форм обучения**

Гомель 2014

УДК 541.1(075.8)
ББК 24.5я73
С81

*Рекомендовано научно-методическим советом
механико-технологического факультета ГГТУ им. П. О. Сухого
(протокол № 4 от 23.04.2013 г.)*

Рецензенты: зав. каф. «Химия» БелГУТа д-р техн. наук, проф. *А. С. Неверов*;
зав. каф. «Металлургия и литейное производство» ГГТУ им. П. О. Сухого
д-р техн. наук, доц. *Ю. Л. Бобарикин*

Стоцкая, О. А.
С81 Физическая химия : курс лекций по одной дисциплине для студентов специальности 1-36 02 01 «Металлургия и литейное производство» специализации 1-42 01 01-01 02 «Электрометаллургия и технология литейного производства» днев. и заоч. форм обучения / О. А. Стоцкая. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2014. – 189 с. – Систем. требования: PC не ниже Intel Celeron 300 МГц ; 32 Mb RAM ; свободное место на HDD 16 Mb ; Windows 98 и выше ; Adobe Acrobat Reader. – Режим доступа: <http://library.gstu.by>. – Загл. с титул. экрана.

Рассмотрены основные разделы физической химии, имеющие первостепенное значение для металлурга, такие как химическая термодинамика, кинетика химических реакций и химическое равновесие, фазовые равновесия, теория растворов, термодинамика поверхностных явлений и электродных процессов.

Для студентов специальности 1-36 02 01 «Металлургия и литейное производство» дневной и заочной форм обучения.

**УДК 541.1(075.8)
ББК 24.5я73**

© Учреждение образования «Гомельский
государственный технический университет
имени П. О. Сухого», 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕМА 1. ПРЕДМЕТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ	7
Возникновение и история развития физической химии. Предмет физической химии, ее важнейшие проблемы и основные задачи. Значение физической химии для науки и практики.....	7
ТЕМА 2. ТЕРМОДИНАМИКА	10
2.1 Основные понятия и определения химической термодинамики. Первое начало термодинамики.....	10
2.2 Тепловые эффекты реакций. Термохимические уравнения реакций. Стандартные условия и стандартное состояние. Стандартные энтальпии образования соединений. Закон Гесса и следствия из него.....	17
2.3. Теплоты фазовых и аллотропных превращений.....	21
2.4 Теплоемкость веществ. Зависимость теплоемкости от температуры.....	22
2.5. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Закон Кирхгофа.....	26
2.6. Второе начало термодинамики. Процессы: обратимые, необратимые, самопроизвольные и не самопроизвольные. Понятие об энтропии. Энтропия как критерий направленности процессов в изолированных системах.....	28
2.7. Энтропия.....	32
2.8. Расчет энтропии в различных термодинамических процессах и фазовых переходах.....	35
2.9 Понятие о термодинамических потенциалах.....	38
2.10. Уравнение Гиббса-Гельмгольца.....	40
2.11. Изобарно-изотермический потенциал. Энтальпийный и энтропийный факторы и их влияние на направленность химических реакций.....	41
2.12. Химические потенциалы.....	43
2.13. Третье начало термодинамики. Тепловая теорема Нернста, постулат Планка и следствия из него.....	47
ТЕМА 3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	49
3.1. Химическое равновесие. Уравнение изотермы химической реакции. Термодинамическая константа равновесия.....	49
3.2. Связь между константами K_p , K_c и K_N	53
3.3. Равновесие в гетерогенных системах.....	54
3.4. Зависимость константы равновесия от температуры.....	56

3.5. Расчет констант равновесий методом комбинирования реакций.....	57
3.6. Расчет констант равновесия по методу Темкина-Шварцмана.....	58
3.7. Влияние изменения внешних условий на равновесие.....	60
ТЕМА 4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА.....	62
4.1. Понятие скорости химической реакции. Факторы, влияющие на скорость реакции.....	63
4.2. Влияние концентраций реагирующих веществ на скорость реакции. Элементарные и сложные реакции. Закон действующих масс.....	65
4.3 Молекулярность и кинетический порядок реакции.....	66
4.3.1 Реакции нулевого порядка.....	67
4.3.2. Реакции первого порядка.....	67
4.3.3. Реакции второго порядка.....	68
4.3.4. Методы определения порядка реакции	71
4.4. Влияние температуры и природы реагирующих веществ на скорость химической реакции. Правило Вант-Гоффа.....	73
4.5. Теория активации Аррениуса. Энергия активации	73
4.6. Катализ.....	75
4.7. Кинетика гетерогенных реакций.....	76
4.8. Топохимические реакции.....	79
ТЕМА 5. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ.....	82
5.1. Правило фаз.....	82
5.2. Диаграмма состояния воды.....	84
5.3. Метод физико-химического анализа.....	87
5.4. Диаграммы плавкости.....	88
5.5. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона	91
ТЕМА 6. РАСТВОРЫ.....	92
6.1. Введение.....	92
6.2. Парциальные молярные величины.....	94
6.3 Основные уравнения для парциальных молярных величин.....	97
6.4. Разбавленные растворы.....	99
6.4.1. Давление пара растворенного вещества. Закон Генри. Закон Сивертса.....	101
6.4.2. Давление пара растворителя.....	104
6.4.3. Температура кипения и замерзания разбавленных растворов нелетучих веществ.....	105

6.4.4. Закон действующих масс для разбавленных растворов...	109
6.4.5. Закон распределения.....	111
6.5. Совершенные растворы.....	114
6.5.1. Давление пара.....	116
6.5.2. Закон действующих масс.....	116
6.5.3. Растворимость.....	118
6.6. Реальные растворы.....	119
6.7. Термодинамическая активность.....	120
6.7.1. Выбор стандартного состояния.....	123
6.7.2. Применение активности.....	125
6.7.3. Методы определения активности.....	127
6.7.4. Параметры взаимодействия.....	127
6.7.5. Расчеты равновесий в металлических растворах.....	130
6.8. Теория электролитов.....	133
6.9. Электрическая проводимость растворов электролитов. Скорость движения ионов. Числа переноса	136
6.9.1. Удельная электрическая проводимость электролитов..	139
6.9.2. Молярная электрическая проводимость электролитов..	141
6.9.3. Закон независимости движения ионов.....	143
6.10. Расплавы и твердые электролиты	144
6.10.1. Расплавы солей.....	145
6.10.2. Расплавы оксидов.....	147
ТЕМА 7. ТЕРМОДИНАМИКА И СТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ.....	147
7.1. Поверхностная энергия. Поверхностное натяжение.....	149
7.2. Влияние дисперсности на внутренне давление тел. Уравнения Лапласа.....	151
7.3. Адсорбция. Термодинамика адсорбции.....	153
7.3.1. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса....	155
7.3.2. Изотерма адсорбции. Изотерма Лэнгмюра. Изотерма Генри.....	156
7.3.3. Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ.....	158
7.3.4. Потенциальная теория Поляни.....	160
7.4. Теория капиллярной конденсации.....	161
7.5. Поверхностно-активные вещества. Изотермы адсорбции и поверхностное натяжение растворов ПАВ. Уравнение Шишковского.....	163
7.6. Влияние структуры пористого тела на адсорбцию.....	164
7.7. Роль поверхностных явлений в различных процессах....	165

ТЕМА 8. ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ.....	167
8.1 Гальванический элемент. Типы гальванических элементов. Термодинамика гальванического элемента	167
8.2. Электродные потенциалы.....	175
8.3. Типы электродов.....	180
Список литературы.....	189

ТЕМА 1. ПРЕДМЕТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Возникновение и история развития физической химии.

Предмет физической химии, ее важнейшие проблемы и основные задачи. Значение физической химии для науки и практики

Химические явления чрезвычайно разнообразны и подчиняются общим закономерностям, которые мы изучали в курсе общей химии. Химические явления сопровождаются физическими процессами: теплопередачей, поглощением или излучением электромагнитных колебаний, возникновением электрического тока и др. С другой стороны, физические процессы вызывают химические явления. Например, при нагревании повышается температура, увеличивается интенсивность колебательного движения внутри молекул, связь между атомами ослабляется и происходит процесс диссоциации, т.е. химическая реакция. Прохождение электрического тока сопровождается электролизом, т.е. протеканием процесса окисления и восстановления. Многие реакции инициируются под действием ультразвука или при облучении светом.

В 17–18 столетиях между физикой и химией проводилась резкая граница, и все явления природы четко делились на физические и химические. Однако в 19 веке, особенно во II его половине, постепенно становилось все более ясным, что невозможно установить определенные границы между этими двумя науками, т. к. нельзя отделить физические процессы от химических. Это ясно видел уже Ломоносов, который писал: «Химик без знания физики подобен человеку, который всего искать должен ощупом. И сии две науки так едины между собой, что одна без другой в совершенстве быть не могут». Ломоносов назвал физической химией науку, «объясняющую на основании опытов физических причину того, что происходит через химические процессы в сложных телах».

Однако идеи Ломоносова слишком опередили свой век и не были оценены современниками. Лишь спустя более чем столетие идея о плодотворности слияния физики и химии в особой науке – физической химии – получила глубокое признание в трудах выдающихся ученых Бекетова, Оствальда, Менделеева, Вант-Гоффа и др.

В 1863 г. Бекетов организовал в Харьковском университете отделение физической химии и начал читать студентам курс лекций по этой дисциплине, определив её, как науку, которая занимается «соотношением физических и химических свойств... Хотя мы и различаем

физические и химические свойства тел, тем не менее и те и другие суть выражения строения и свойств мельчайших частиц... В природе эти два условия существования материи, конечно, не разделены».

Особенно четко идея единства физических и химических процессов была сформулирована Менделеевым в курсе теоретической химии, которую он читал студентам Петербургского университета в 1873 – 74 г. «Нет никакого основания делать такое различие между физическими и химическими явлениями, которое делает Доссиос. Напротив, факты указывают, что между этими явлениями нет никакой границы, так что даже теперь в некоторых случаях неизвестно, которая из этих двух сил производит известное явление.... Да, наконец, и само понятие о физических процессах исключает их существование. Теперь называют физическими процессами такие, которые сопровождаются перемещением самих частиц, а не изменением их строения. Но в таком случае не будет вовсе физических процессов, т. к. все явления нагревания, плавления и т.д. обуславливаются изменением частиц, следовательно, являются процессами химическими». И далее: «Можно отличить только механическое смешение от молекулярного, а подразделять последнее на химическое и физическое неосновательно». Эти идеи Менделеева сохранили свое значение и в настоящее время.

Большое значение для становления физической химии, как самостоятельной науки имела деятельность Оствальда, который в 1887 г. в Лейпцигском университете организовал кафедру физической химии и учебную лабораторию, а также начал издание первого журнала, посвященного этой науке.

Во второй половине XIX века новая наука, название которой впервые дал Ломоносов – физическая химия – стала бурно развиваться благодаря трудам блестящей плеяды химиков (Бекетов, Оствальд, Вант-Гофф, Менделеев, Аррениус, Ле Шателье, Рауль, Фарадей и многие другие). Особенно большую роль в этом развитии сыграло успешное применение термодинамики к проблемам химии в трудах Гиббса и Вант-Гоффа, а в последующем Брэнстеда, Нернста, Планка, Ван-дер-Ваальса, Льюиса, Гугенгейма, Вревского, Коновалова.

Временем возникновения физической химии, как современной науки, можно считать 60-е гг XX столетия, а ее основным содержанием – законы поведения материальных систем, в которых могут происходить изменения, зависящие от взаимодействия составляющих сис-

тому однородных и разнородных частиц, и от условий, в которых система находится.

Физическая химия – наука, изучающая взаимосвязь физических и химических явлений. Используя теоретические и экспериментальные методы обеих наук, а также собственно физико-химические методы, она позволяет охватить исследуемые явления с нескольких сторон. Основная задача физической химии – предсказание направления химических процессов, характера их протекания во времени и конечных результатов при различных условиях проведения.

В настоящее время физическая химия является самостоятельной дисциплиной со своими методами исследования. Она является теоретической базой прикладных химико-технологических дисциплин и основывается на применении методов квантовой химии, химической термодинамики и химической кинетики.

Трудно назвать область науки или народного хозяйства, в которой для решения общих и конкретных задач не применялась бы физическая химия. Благодаря физической химии химическая технология достигла современного уровня развития. В полной мере все сказанное относится к металлургическому производству. Она является основой всех металлургических процессов. Любой металлургический процесс сопровождается превращением веществ – химическими реакциями, степень завершения которых определяет эффективность производства. Для различных химических реакций степень превращений изменяется в широких пределах. Чаще всего реакции протекают лишь до некоторой степени завершения, в результате в зоне реакции одновременно присутствуют продукты реакции и некоторая часть не прореагировавших исходных веществ. Степень завершенности всех реакций определяет химическое равновесие. Важнейшее значение в металлургии имеют скорости реакций, которые зависят от целого ряда факторов: от переноса вещества и тепла в тех средах, где происходит взаимодействие, от величины поверхности раздела между реагирующими веществами и т.д. Все эти законы – предмет изучения химической кинетики.

В настоящее время задачи, стоящие перед металлургической наукой и производством, не ограничиваются увеличением производства стали, чугуна, проката и повышения их качества. Очень важным является создание новых материалов с особыми свойствами: жаропрочных сталей, магнитных сплавов, электротехнических сталей и многих других видов специальных сплавов.

ТЕМА 2. ТЕРМОДИНАМИКА

2.1 Основные понятия и определения химической термодинамики. Первое начало термодинамики

Науку о взаимных превращениях различных видов энергии называют *термодинамикой*. Термодинамика устанавливает законы этих превращений, а также направление самопроизвольного течения различных процессов в данных условиях.

Термодинамика возникла как наука о взаимных превращениях теплоты и работы при создании тепловых машин. Различают общую, техническую и химическую термодинамику.

В *общей термодинамике* излагают теоретические основы термодинамики и рассматривают их использование при объяснении физических явлений. Задачи *технической термодинамики* связаны с разработкой теории тепловых двигателей на основе законов термодинамики.

Химическая термодинамика изучает положения и законы общей термодинамики применительно к химическим явлениям. Она исследует тепловые балансы процессов, фазовые равновесия в системах, состоящих из индивидуальных веществ или смесей, химические равновесия, позволяет теоретически предсказать принципиальную невозможность того или иного процесса, либо указать его направление. Термодинамика рассматривает лишь те тела, которые состоят из большого числа молекул, – макроскопические системы, отдельные частицы не являются предметом ее исследования.

Термодинамический метод является одним из важнейших при изучении влияния различных факторов на химическое взаимодействие и установления взаимосвязи между различными свойствами химических систем. Кроме того, велико его значение для химии как средства проверки правильности закономерностей, найденных иным, не термодинамическим путем, поскольку всякая закономерность должна быть совместима с требованиями термодинамики.

Объектом изучения термодинамики выступают изолированные, закрытые и открытые системы.

Система, которая не обменивается энергией и веществом с окружающей средой, называется *изолированной*. Поскольку такую систему реально осуществить трудно, ее можно представить как некоторую идеальную модель.

Закрытой называется система, которая обменивается с окружающей средой энергией, но не обменивается веществом. Классический пример закрытой системы – газ, находящийся под движущимся поршнем.

Открытые системы обмениваются с окружающей средой и энергией, и веществом. Все живые организмы – открытые системы.

Различают *гомогенные и гетерогенные системы*. Гомогенная система содержит одну фазу, гетерогенная – две и более.

Фаза – это совокупность частей системы с однородными физическими и химическими свойствами, одинаковой энергией. Эта часть системы отделена от других частей видимой поверхностью раздела. Если фаза состоит из одного вещества, то она называется простой, например, вода, спирт, кислота, соль. *Смешанная фаза* включает два и более вещества, например, растворы неэлектролитов и электролитов, расплавы.

Газ или смесь газов всегда образует одну фазу. Полностью смешивающиеся жидкости – гомогенные системы, ограниченно растворимые жидкости в области расслоения – гетерогенные. Кристаллы одного вещества представляют собой одну фазу, например, соль, лед. При наличии нескольких веществ могут быть получены кристаллические *однофазные системы*, если результатом кристаллизации являются твердые растворы замещения или внедрения, или *многофазные системы*, например, механическая смесь кристаллов различных веществ.

Состояние системы характеризуется величинами, которые называются *параметрами*. *Термодинамический параметр* – это независимая переменная, отражающая какое-либо свойство системы и определяющая ее состояние. Параметры состояния, которые можно установить непосредственно, экспериментально, принято называть *основными*. Ими являются температура T , давление P , плотность ρ , концентрация вещества C , молярный объем V_m .

Макроскопические параметры системы, которые зависят от положения внешних по отношению к ней тел, называются *внешними*, а те, которые зависят от состояния частиц внутри системы – *внутренними*. Примеры внешних параметров – объем системы, давление, внутренних – концентрация, плотность вещества.

Среди свойств системы различают экстенсивные и интенсивные. *Экстенсивные* зависят от количества вещества. К ним относятся объем, масса, внутренняя энергия, энтропия и т. д. *Интенсивные* величин-

ны не зависят от количества вещества и имеют тенденцию к выравниванию по всему объему системы. Это температура, концентрация, потенциалы и т. д.

Если с течением времени все или некоторые параметры системы изменяются, то система изменяет свое состояние – протекает *процесс*. Чаще всего протекают следующие процессы:

- изотермический ($T = \text{const}$);
- изобарный ($P = \text{const}$);
- изохорный ($V = \text{const}$);
- адиабатический (нет обмена теплотой между системой и внешней средой);
- изобарно-изотермический ($P = \text{const}, T = \text{const}$);
- изохорно-изотермический ($V = \text{const}, T = \text{const}$).

Процесс, в результате которого система, выйдя из начального состояния и претерпев ряд превращений, вновь в него возвращается, называется *круговым процессом*.

Из одного состояния (начального) в другое (конечное) система может перейти различными путями, т. е. через различные промежуточные состояния. Рассмотрим для примера систему, состоящую из 1 моль газообразного водорода. Пусть состояние этой системы характеризуется следующими значениями свойств:

Свойство	Начальное состояние	Конечное состояние
P , ГПа	1013	2026
T , °С	0	0
V , м ³	0,0224	0,0112

Эти состояния можно изобразить на PV -диаграмме точками А и В (рис. 2.1).

Из начального состояния А в конечное В систему можно перевести при $T = \text{const}$ (путь АВ). Однако можно сделать это и по пути АСВ, т. е. сначала охлаждая газ при $P = \text{const}$ (линия АС), а потом нагревая его до начальной температуры при $V = \text{const}$ (линия СВ).

Можно также газ, находящийся в состоянии А, нагреть при $V = \text{const}$ (линия АД), а затем охладить при $P = \text{const}$ (линия DB) и, таким образом, перевести газ из А в В по пути ADB.

Иными словами, можно перевести газ из состояния А в В с помощью бесконечного множества различных процессов, но в конечном состоянии он будет обладать всегда всегда одними и теми же свойствами, независимо от его «истории». Следовательно, свойства системы есть функция только ее состояния.

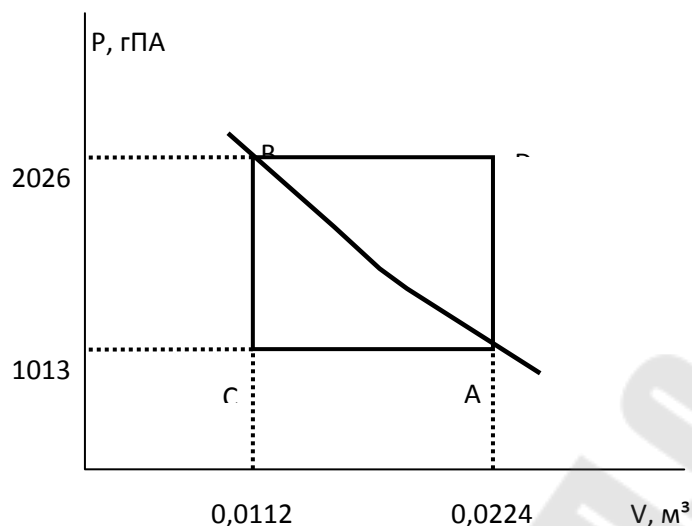


Рис. 2.1. Зависимость давления от объема для водорода

При изучении изменения свойств системы, когда она переходит из исходного состояния в конечное, отличное от исходного, используется метод функций. Различают *функции состояния* и *функции процесса*.

Функция состояния зависит только от параметров системы и не зависит от пути процесса, по которому система пришла в данное состояние. Бесконечно малое изменение этих функций есть полный дифференциал. Чтобы найти изменение такой функции B при переходе системы из состояния 1 в состояние 2, нужно найти интеграл

$$\int_{B_1}^{B_2} dB = B_2 - B_1 = \Delta B \quad (2.1)$$

Таким образом, изменение функции состояния ΔB равно разности значений этой функции в обоих состояниях (B_2, B_1).

Функции процесса зависят от пути, по которому идет данный процесс. Бесконечно малое изменение такой функции δA не является полным дифференциалом. Чтобы определить значение функции процесса при переходе из состояния 1 в состояние 2, необходимо сложить бесконечно малые изменения δA :

$$\int_1^2 \delta A = A \quad (2.2)$$

Обмен энергией между системой и внешней средой может осуществляться в различных формах: тепловая, механическая, электрическая энергия, энергия излучения. Эти формы могут превращаться

друг в друга. В превращениях, происходящих в ходе химических реакций, участвуют, как правило, тепловая энергия Q и механическая (или работа A). Единица измерения энергии и работы – джоуль, Дж.

Тепловая и механическая энергия – алгебраические величины. Знаки величин Q и A в термодинамике рассматриваются по отношению к системе. Энергия, получаемая системой, обозначается знаком «+», отданная системой, знаком «-».

Работа будучи всегда связанной с преодолением сопротивления есть не свойство системы, а макрофизическая, т. е. упорядоченная форма передачи энергии от системы, совершающей работу, к системе, над которой она совершается. Работа есть функция процесса. В термодинамике принято считать работу, производимую системой над средой, положительной. Когда работа производится внешними силами над системой, она считается отрицательной.

Работа расширения – это работа против внешних сил, т. е.

$$\delta A_{расш} = p_{внеш} dV \quad (2.3)$$

Рассмотрим несколько примеров расчета работы расширения для системы, представляющей собой газ, который находится под движущимся поршнем:

1) Пусть $p_{внеш} = \text{const}$, а $p_{внутр.} > p_{внеш.}$ (например, пусть внешнее давление равно атмосферному, а газ под поршнем образуется в результате какой-нибудь химической реакции). В итоге система совершит над окружающей средой работу, равную работе расширения:

$$A_{расш} = p_{внеш.} (V_2 - V_1). \quad (2.4)$$

2) Пусть $p_{внеш} = \text{const}$, а $p_{внутр.} < p_{внеш.}$ (например, пусть давление равно атмосферному, а газ под поршнем поглощается каким либо телом). В этом случае наблюдается процесс сжатия системы, над которой производится работа со стороны окружающей среды:

$$A_{расш.} = -p_{внеш.} (V_2 - V_1). \quad (2.5)$$

3) Если $p_{внеш} = 0$, то $A_{расш.} = 0$, т. е. работа расширения в вакууме равна нулю.

Как и работа, *теплота* Q есть функция процесса. Это форма передачи энергии между системами вследствие хаотического (теплого) движения частиц. Обмен зависит от температуры соприкасающихся тел и продолжается до тех пор, пока не установится состояние теплового равновесия, при котором температуры тел выравниваются.

Согласно *нулевому закону термодинамики*, если одно тело находится в термическом равновесии с другим и третьим телом, то два последних тела находятся в термическом равновесии между собой. На этом утверждении основан способ измерения температуры тела с помощью термометра.

Подводимую к системе Q принято считать положительной, а отданную системой – отрицательной. Теплота зависит от давления p , температуры T и объема V системы.

При химических реакциях происходят глубокие качественные изменения в системе, рвутся связи в исходных веществах и возникают новые связи в конечных продуктах. Эти изменения сопровождаются поглощением или выделением энергии. В большинстве случаев этой энергией является теплота. Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называют *термохимией*.

Реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, называют *экзотермическими*, а те, которые сопровождаются поглощением теплоты – *эндотермическими*. Теплоты реакций являются, таким образом, мерой изменения свойств системы, и знание их может иметь большое значение при определении условий протекания тех или иных реакций.

При любом процессе соблюдается *закон сохранения энергии* как проявление более общего закона природы – закона сохранения материи. *Теплота Q , поглощенная системой, идет на изменение ее внутренней энергии ΔU и на совершение работы A :*

$$Q = \Delta U + A \quad (2.6)$$

Внутренняя энергия системы U – это общий ее запас, включающий энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных атомов и атомных групп, энергию движения электронов и т.д. Внутренняя энергия – полная энергия без потенциальной энергии, обусловленной положением системы в пространстве, и без кинетической энергии системы как целого.

Абсолютное значение внутренней энергии U веществ неизвестно, так как нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии. Внутренняя энергия, как любой вид энергии, является *функцией состояния*, т.е. её изменение однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода, по которому протекает процесс

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

где ΔU – изменение внутренней энергии системы при переходе от начального состояния U_1 в конечное U_2 . Если $U_2 > U_1$, то $\Delta U > 0$. Если $U_2 < U_1$, то $\Delta U < 0$.

При химических реакциях A – это работа против внешнего давления, т.е. в первом приближении $A = p \cdot \Delta V$, где ΔV – изменение объема системы ($\Delta V < 0$, если система получает работу, $\Delta V > 0$, если система совершает работу против внешних сил).

Так как большинство химических реакций проходит при постоянном давлении, то для изобарно-изотермического процесса ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$) теплота будет равна:

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + p\Delta V \\ Q_p &= (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \\ Q_p &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \end{aligned}$$

Сумму $U + pV$ обозначим через H , тогда

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (2.7)$$

Величину H называют *энтальпией*. Таким образом, теплота при ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$) приобретает свойство функции состояния и не зависит от пути, по которому протекает процесс. Отсюда теплота реакции в изобарно-изотермическом процессе Q_p равна изменению энтальпии системы ΔH (если единственным видом работы является работа расширения): $Q_p = \Delta H$.

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния; её изменение (ΔH) определяется только начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода. Нетрудно видеть, что теплота реакции в изохорно – изотермическом процессе ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$), при котором $\Delta V = 0$, равна изменению внутренней энергии системы: $Q_v = \Delta U$.

Теплоты химических процессов, протекающих при $p, T = \text{const}$ и $V, T = \text{const}$, называют тепловыми эффектами.

При экзотермических реакциях энтальпия системы уменьшается и $\Delta H < 0$ ($H_2 < H_1$), а при эндотермических – энтальпия системы увеличивается и $\Delta H > 0$ ($H_2 > H_1$). В дальнейшем тепловые эффекты всюду выражаются через ΔH .

Исходя из выражений $Q_v = \Delta U$, $\Delta U = Q_p - p\Delta V$ и $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ получаем

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U - p\Delta V, \\ Q_p &= Q_v + p\Delta V.\end{aligned}\tag{2.8}$$

Из уравнения газового состояния $pV = nRT$ следует, что $p\Delta V = \Delta nRT$. Значит, для реакции между идеальными газами

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT,\tag{2.9}$$

где Δn – разность между количеством образовавшихся газообразных продуктов и количеством исходных газообразных веществ.

При невысоких температурах слагаемое ΔnRT обычно мало по сравнению с Q_p и Q_v . Для реакций, у которой $\Delta n = 0$, например $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$, справедливо $Q_p = Q_v$.

2.2 Тепловые эффекты реакций. Термохимические уравнения реакций. Стандартные условия и стандартное состояние. Стандартные энтальпии образования соединений. Закон Гесса и следствия из него

Тепловой эффект реакции зависит от природы реагирующих веществ и продуктов, их физического состояния, условий (температуры, давления), в которых находятся исходные реагенты и продукты, а также от количества веществ, участвующих в реакции.

Термохимические уравнения – это химические уравнения, в которых указан тепловой эффект (изменение ΔH) реакции и физическое состояние реагентов и продуктов. Символы элементов и формулы веществ отражают количество вещества, поэтому коэффициенты в термохимическом уравнении могут быть как целыми, так и дробными.

Чтобы тепловые эффекты различных реакций можно было сравнивать, необходимо точно указывать условия, при которых эти реакции протекают, а также физическое состояние каждого компонента реакции. Предполагается также, что реагенты и продукты реакции взяты в стехиометрических количествах.

Обычно термодинамические величины определяют при стандартных условиях: $p = 101$ кПа (точнее, 101,32 кПа) и $T = 298$ К (точнее, 298,15 К).

Важными величинами для термохимических расчетов являются энтальпии (теплоты) образования соединений. Они позволяют рассчитывать тепловые эффекты большого числа реакций. По энтальпии-

ям образования можно судить об устойчивости соединений относительно их распада на простые вещества.

Энтальпия (теплота) образования соединения – это изменение энтальпии (тепловой эффект) реакции образования 1 моль этого соединения из простых веществ. Энтальпии образования соединений относят к определенным условиям (p , T) и выбирают определенные стандартные состояния для простых веществ.

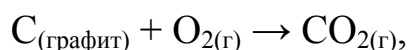
Стандартная энтальпия (теплота) образования соединения $\Delta H_{f,T}^0$ равна изменению энтальпии (тепловому эффекту) реакции образования 1 моль этого соединения при $p = 101$ кПа и данной температуре из простых веществ, находящихся в стандартном состоянии. Эта величина выражается в килоджоулях на моль (кДж/моль).

За *стандартное состояние* вещества принимают такое его физическое состояние, в котором чистое вещество наиболее устойчиво при $p = 101$ кПа и определенной постоянной температуре T . Температура может быть любой постоянной, но чаще всего это 298 К. Для твердых веществ наиболее устойчивым состоянием при давлении 101 кПа и температуре 298 К является кристаллическое, которое принимается за стандартное. Для газов стандартное состояние – это состояние идеального газа при давлении 101 кПа. Для растворенных веществ и ионов за стандартное состояние принимают состояние при моляльности $b = 1$ моль/кг; предполагается, что раствор обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора.

Если вещество при стандартных условиях может существовать в нескольких аллотропных формах, за стандартное состояние принимается более устойчивая при этих условиях форма. Так, для углерода при стандартных условиях более устойчивой модификацией является графит. Он и принимается за стандартное состояние углерода в этих условиях.

По этой же причине за стандартное состояние для фосфора в стандартных условиях принимается красный фосфор, для серы – ромбическая сера, для кислорода – газообразный молекулярный кислород O_2 и т.д.

Стандартную энтальпию образования соединений чаще всего определяют при 298 К. Данная величина обозначается $\Delta H_{f,298}^0$. Так, стандартная энтальпия газообразного CO_2 при 298 К $\Delta H_{f,298}^0(CO_2) = -396$ кДж/моль представляет собой изменение энтальпии реакции



протекающей при давлении 101 кПа и температуре 298 К.

Энтальпия образования простых веществ в стандартных условиях принимается равной 0, т.е. $\Delta H_{f,298}^0(O_2) = 0$ кДж/моль, $\Delta H_{f,298}^0(C_{\text{графит}}) = 0$ кДж/моль, однако $\Delta H_{f,298}^0(O_3) = 142,30$ кДж/моль, $\Delta H_{f,298}^0(C_{\text{алмаз}}) = 1,828$ кДж/моль.

Энтальпия образования соединений может быть как отрицательной, так и положительной. Используя значения стандартных энтальпий образования соединений, можно сравнивать устойчивость соединения и простых веществ, из которых оно образовалось, а также устойчивость различных соединений между собой.

Если стандартная энтальпия образования отрицательна, соединение более устойчиво, чем простые вещества, из которых оно образовалось. Если она положительна, соединение менее устойчиво, чем простые вещества, образовавшие его.

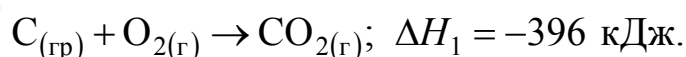
Эндотермические соединения ($\Delta H_{f,298}^0 > 0$) неустойчивы и склонны к распаду. Получают их, как правило, не прямым синтезом из простых веществ, а косвенным путем.

В ряду одноподобных соединений, чем меньше стандартная энтальпия образования $\Delta H_{f,298}^0$, тем больше его термическая устойчивость относительно разложения на простые вещества. Так, ZnO ($\Delta H_{f,298}^0 = -350,6$ кДж/моль) более устойчив, чем CdO ($\Delta H_{f,298}^0 = -260$ кДж/моль), а CdO более устойчив, чем HgO ($\Delta H_{f,298}^0 = -90,9$ кДж/моль).

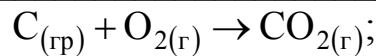
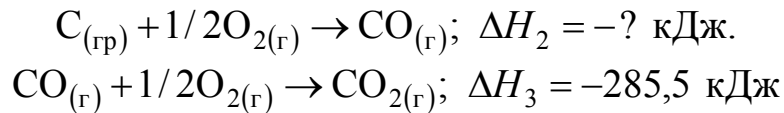
Закон Гесса(1840): тепловой эффект (ΔH) реакции определяется только начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое.

Так, образование CO_2 из простых веществ может происходить двумя путями:

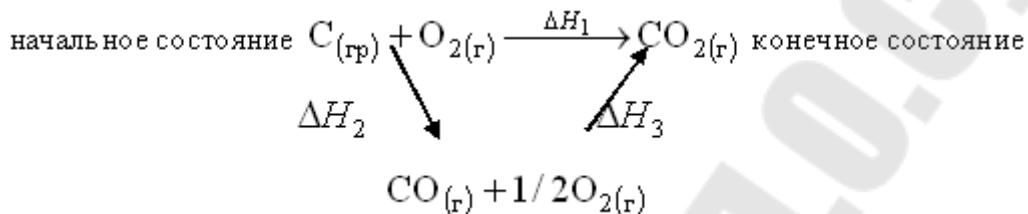
1) непосредственное сгорание графита до CO_2 :



2) косвенный – суммарный процесс образования и окисления CO:



Рассмотренные превращения отражает следующая схема:



Согласно закону Гесса $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$.

Отсюда можно определить значение ΔH_2 , которое не представляется возможным измерить экспериментально:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = -396 - (-285,5) = -110,5 \text{ кДж.}$$

Часто в термохимических расчетах применяют следствие из закона Гесса: *тепловой эффект реакции ($\Delta H_{x,p}$) равен сумме теплот (энтальпий) образования ($\Delta H_{обр.}$) продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции:*

$$\Delta H_{p-u} = \sum m_i \Delta H_f(\text{продуктов}) - \sum m_i \Delta H_f(\text{реагентов}) \quad (2.10)$$

Для реакции в общем виде

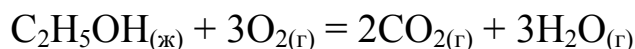
$$\begin{aligned} aA + bB &\rightarrow cC + dD \\ \Delta H_{p-u} &= [c\Delta H_f(C) + d\Delta H_f(D)] - [a\Delta H_f(A) + b\Delta H_f(B)] \quad (2.11) \end{aligned}$$

Обычно определяют изменение стандартной энтальпии реакции по стандартным энтальпиями образования продуктов и реагентов при 298 К:

$$\Delta H_{298 p-u} = \sum m_i \Delta H_{f,298}(\text{продуктов}) - \sum m_i \Delta H_{f,298}(\text{реагентов}). \quad (2.12)$$

Теплота сгорания топлива – это тепловой эффект реакции окисления кислородом элементов, входящих в состав топлива, до образования высших оксидов. Обозначается ΔH_{ce} .

Расчет теплоты сгорания, как и любого теплового эффекта, проводится с использованием закона Гесса. Например, стандартная теплота сгорания этанола при 298 К:



$$\Delta H_{\text{сг}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{\text{ж}} = 2\Delta H_f^0(\text{CO}_2)_{\text{г}} + 3\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O})_{\text{г}} - \Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{\text{ж}}$$

В технических расчетах используют удельную теплоту сгорания топлива Q_m , которая равна количеству теплоты, выделившегося при сгорании жидкого или твердого вещества массой 1 кг или газообразного вещества объемом 1 м³ до образования высших оксидов

$$Q_m = -\frac{\Delta H_{\text{сг}} \cdot 1000}{M} \quad (2.13)$$

или

$$Q_m = -\frac{\Delta H_{\text{сг}} \cdot 1000}{22,4}, \quad (2.14)$$

где M – молярная масса вещества, г/моль, 22,4 – объем моля газа при нормальных условиях, дм³.

Если $\Delta H_{\text{сг}}$ приводится к реакции с образованием жидкой воды, то удельная теплота сгорания называется *высшей*, а для реакции с образованием газообразной воды – *низшей*.

2.3. Теплоты фазовых и аллотропных превращений

Химические элементы в свободном виде находятся в форме простых веществ. Явление существования химического элемента в виде двух или нескольких простых веществ, различающихся по количественному составу или кристаллическому строению, называется *аллотропией*.

При протекании химических реакций часто происходят фазовые или аллотропные превращения (полиморфные), сопровождающиеся энергетическими эффектами. Процессы перехода твердого тела в жидкость (плавление) и газ (сублимация), жидкости в газ (парообразование), кристаллического состояния в аморфное, менее устойчивой модификации в более устойчивую – являются эндотермическими. Обратные процессы – кристаллизации, конденсации, перехода аморфного состояния в кристаллическое, протекают экзотермически. Например:

Процесс		T, K	$\Delta H_{298}^0, \text{кДж / моль}$
$H_2O_{(к)} \rightarrow H_2O_{(ж)}$	плавление	273	6,0
$H_2O_{(к)} \rightarrow H_2O_{(г)}$	сублимация	298	50,03
$H_2O_{(ж)} \rightarrow H_2O_{(г)}$	парообразование	373	40,9
$H_2O_{(ж)} \rightarrow H_2O_{(г)}$	парообразование	298	44,0
$C_{(графит)} \rightarrow C_{(алмаз)}$	аллотропное превращение	298	1,8
$S_{(моноклинная)} \rightarrow S_{(ромбическая)}$	аллотропное превращение	298	-0,38

2.4 Теплоемкость веществ. Зависимость теплоемкости от температуры

Среди различных свойств системы (другими словами, различных функций состояния системы), остановимся особо на теплоемкости C , под которой для тела (или системы тел) понимают отношение:

$$C = \frac{\delta Q}{dt}, \quad (2.15)$$

где δQ – бесконечно малое количество теплоты, полученное системой при повышении ее температуры на dt . Другое определение теплоемкости: теплоемкость термодинамической системы равна теплоте процесса, в результате которого температура системы изменяется на 1 градус:

$$C = \frac{Q}{\Delta T}. \quad (2.16)$$

Теплоемкость измеряют в Дж/К.

Однако определение теплоемкости с помощью уравнения (2.15) недостаточно, так как теплота зависит от пути нагревания. Таким образом, для однозначного определения теплоемкости необходимо еще указать, каким именно способом повышали температуру на dt , поскольку в зависимости от этого существует множество различных выражений для теплоемкости

Применение первого начала термодинамики к различным процессам. Для упрощения вывода термодинамических зависимостей используем в качестве объекта идеальный газ.

Согласно первому началу термодинамики при бесконечно малом процессе

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + p dV . \quad (2.17)$$

При *изотермическом процессе* для идеального газа $dU = 0$, поэтому $\delta Q = \delta A$ т. е. все сообщенное газу тепло превращается в работу, величина которой определяется уравнением

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (2.18)$$

Учитывая, что в этом случае $p = \frac{nRT}{V}$, находим

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} . \quad (2.19)$$

При *изохорном процессе* $\delta A = p dV = 0$, так как $V = \text{const}$, следовательно, по уравнению (2.17) $\delta Q_v = dU$ или $Q_v = \Delta U = U_2 - U_1$.

Это означает, что при *изохорном процессе* все тепло, подводимое к системе, идет только на увеличение ее внутренней энергии. Отсюда вытекает выражение для *теплоемкости при постоянном объеме*

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_V . \quad (2.20)$$

Увеличение внутренней энергии тела при его нагревании от температуры T_1 до T_2 определяется величиной интеграла

$$U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT .$$

Для того, чтобы найти численное значение интеграла, необходимо знать вид функциональной зависимости C_v от T .

При *изобарном процессе* работа не равна нулю. Как было показано ранее, в *изобарном процессе* $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$.

Величина изменения энтальпии характеризует количество тепла, отдаваемого системе при *изобарном процессе*. На этом основании можно определить *теплоемкость при постоянном давлении* C_p уравнением

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial t} \right)_P . \quad (2.21)$$

Таким образом, C_p (теплоемкость при постоянном давлении) и C_V (теплоемкость при постоянном объеме) есть частные производные от энтальпии и внутренней энергии по температуре (при условии постоянства соответствующих параметров) и являются функциями состояния системы. Уравнения (2.20) и (2.21) можно рассматривать как определения величин C_p и C_V . Они не имеют прямого отношения к теплоте и характеризуют зависимость энтальпии и внутренней энергии от температуры при условиях p или $V = \text{const}$.

Теплоемкости в химической термодинамике имеют большое значение, так как с помощью уравнений C_p и C_V можно найти энтальпию и внутреннюю энергию системы при любой температуре.

Учитывая, что $H = U + pV$, находим

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

Откуда следует, что

$$C_p - C_V = R, \quad (2.22)$$

т. е. теплоемкость моля идеального газа при постоянном давлении больше теплоемкости при постоянном объеме на величину, равную молярной газовой постоянной. Это уравнение называется *уравнением Майера*.

Теплоемкость представляет собой экстенсивную величину. Для гомогенной системы, состоящей из n молей вещества, общая теплоемкость $C_{\text{общ}} = nC_m$, где C_m – теплоемкость 1 моля, или *молярная теплоемкость*.

Кроме молярной теплоемкости используется *удельная теплоемкость* $C_{уд}$. Она определяется через количество теплоты, которое нужно подвести к системе, чтобы нагреть 1 кг (1 г) её на 1° . Между молярной и удельной теплоемкостями существует очевидная связь: $C_m = MC_{уд}$, где M – молярная масса вещества. В дальнейшем мы будем пользоваться молярной теплоемкостью, обозначая ее C .

Для характеристики процессов, происходящих в жидкой или газообразной гомогенных термодинамических системах, иногда используют понятие *объемной теплоемкости* $C_{об}$, представляющей собой теплоемкость 1 м^3 системы (жидкости или газа). Объемная теплоемкость равна теплоте процесса, в результате которого температура 1

м^3 объема гомогенной системы (жидкости или газа) изменяется на 1° . Объемную теплоемкость измеряют в $\text{Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$

Теплоемкость – это свойство, присущее данному веществу, о чем свидетельствует следующий пример. Если взять одинаковое количество ртути и воды при одинаковой температуре, сообщить им одинаковое количество теплоты и измерить конечную температуру после опыта, то $T_{\text{ртути}} > T_{\text{воды}}$. Это объясняется тем, что теплоемкость ртути равна $27,82$, а воды – $75,31$ $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Условие теплового баланса удовлетворяет равенство $Q_1 = Q_2$, или $\text{const}' \Delta T_1 = \text{const}'' \Delta T_2$, где роль констант играют теплоемкости. Так как теплоемкость воды больше, то повышение температуры ΔT для нее меньше. Следовательно, теплоемкость как бы характеризует способность тела вбирать в себя теплоту. Благодаря высокой теплоемкости вода используется при отоплении, передаче тепловой энергии на расстояние.

Зависимость теплоемкости от температуры выражается в виде степенных рядов:

$$C = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots, \quad (2.23)$$

$$C = a + bT + c'T^2 + \dots \quad (2.24)$$

Экспериментально установлено, что эта зависимость во многом определяется структурой системы. Так, для тел с линейными молекулами при низких температурах $C = aT$, с плоскими $C = bT^2$, для объемных тел $C = dT^3$.

Теплоемкость жидкостей при температуре, близкой к температуре плавления, обычно ниже теплоемкости твердых тел и мало зависит от температуры. Теплоемкость газов при T , близкой к температуре кипения, меньше теплоемкости жидкости и сильно зависит от температуры (рис. 2.2).

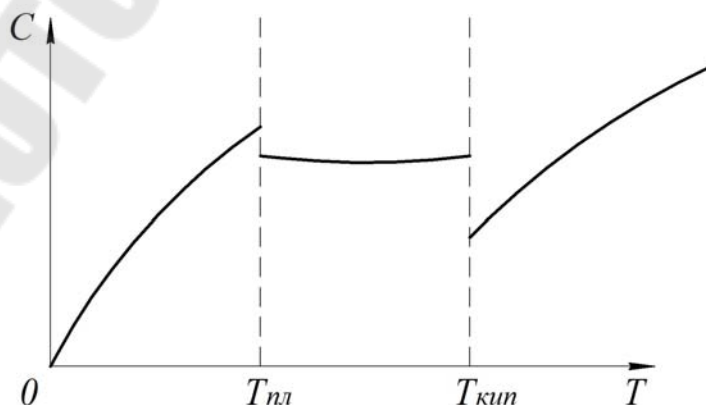


Рис. 2.2. – Функция $C(T)$ для трех агрегатных состояний вещества

Различают также *средние и истинные теплоемкости*. Средние теплоемкости находят в интервале температур $T_2 - T_1$:

$$\bar{C}_V = Q_V / T_2 - T_1, \quad \bar{C}_P = Q_P / T_2 - T_1. \quad (2.25)$$

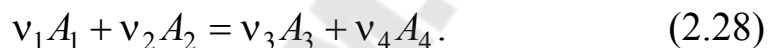
Истинные теплоемкости связаны со средними соотношениями

$$C_P = (\partial Q / \partial T)_P = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \bar{C}_P, \quad (2.26)$$

$$C_V = (\partial Q / \partial T)_V = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \bar{C}_V, \quad (2.27)$$

2.5. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Закон Кирхгофа

Рассмотри произвольную химическую реакцию



Из I закона термодинамики следует, что

$$\Delta H = \nu_3 H(A_3) + \nu_4 H(A_4) - \nu_1 H(A_1) - \nu_2 H(A_2).$$

Продифференцируем это уравнение по температуре при постоянном давлении и с учетом $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ перепишем его:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right) = \nu_3 C_p(A_3) + \nu_4 C_p(A_4) - \nu_1 C_p(A_1) - \nu_2 C_p(A_2)$$

Обозначим $\Delta C_p = \nu_3 C_p(A_3) + \nu_4 C_p(A_4) - \nu_1 C_p(A_1) - \nu_2 C_p(A_2)$,

тогда $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right) = \Delta C_p$. Эта формула является *математическим выражением закона Кирхгофа*.

Из закона Кирхгофа следует, что температурная зависимость теплового эффекта реакции определяется знаком при ΔC_p : если суммарная теплоемкость продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов) больше суммарной теплоемкости исходных веществ (также с учетом стехиометрических коэффициентов), то $\Delta C_p > 0$ и ΔH растет с ростом температуры; если $\Delta C_p < 0$, то ΔH падает с ростом температуры.

На практике более удобно пользоваться уравнениями Кирхгофа, записанными в интегральной форме, которые получают в приближе-

нии, что $\Delta C_p^0 = \text{const}$. При температурах, меньших 500 К, принимают, что $\Delta C_p^0 = \Delta C_{p,298}^0$ (для реакции 2.28)

$$\Delta C_{p,298}^0 = \nu_3 \Delta C_{p,298}^0(A_3) + \nu_4 \Delta C_{p,298}^0(A_4) - \nu_1 \Delta C_{p,298}^0(A_1) - \nu_2 \Delta C_{p,298}^0(A_2).$$

Тогда

$$\int_{\Delta H_{298}^0}^{\Delta H_T^0} d\Delta H^0 = \int_{298}^T \Delta C_{p,298}^0 dT,$$

или

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{p,298}^0 (T - 298), \quad (2.29)$$

где ΔH_{298}^0 – стандартный тепловой эффект химической реакции, который находят по табличным значениям теплот образования или теплот сгорания согласно уравнениям (2.10) и (2.11); $\Delta C_{p,298}^0$ – табличная величина, определяемая по значениям стандартных теплоемкостей.

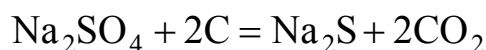
Если температура больше 500 К, то при расчетах пользуются средними теплоемкостями, т. е. $\Delta C_p^0 = \Delta \bar{C}_p$. Замена стандартных теплоемкостей средними обусловлена тем, что при $T \geq 500$ К нельзя пренебрегать температурной зависимостью теплоемкостей. В этом случае

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta \bar{C}_p (T - 298), \quad (2.30)$$

где $\Delta \bar{C}_p$ – табличная величина (для реакции 2.28)

$$\Delta \bar{C}_p = \nu_3 \bar{C}_p(A_3) + \nu_4 \bar{C}_p(A_4) - \nu_1 \bar{C}_p(A_1) - \nu_2 \bar{C}_p(A_2).$$

Пример. При сульфатном методе щелочной делигнификации древесного сырья с целью регенерации реагента осуществляется восстановление Na_2SO_4 до Na_2S . Определить ΔH_{400}^0 для реакции



Решение.

Воспользуемся уравнением Кирхгофа:

$$\Delta H_{400}^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{p,298}^0 (400 - 298).$$

Рассчитаем

$$\Delta H_{298}^0 = 2\Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_2) + \Delta H_{f,298}^0(\text{Na}_2\text{S}) - 2\Delta H_{f,298}^0(\text{C}) - \Delta H_{f,298}^0(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2(-393,51) + (-389,1) - 2(0) - (-1384) = 207,88 \text{ кДж} = 207880 \text{ Дж}$$

Найдем приращение теплоемкостей

$$\Delta C_{p,298}^0 = 2C_{p,298}^0(\text{CO}_2) + C_{p,298}^0(\text{Na}_2\text{S}) - 2C_{p,298}^0(\text{C}) - C_{p,298}^0(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 37,13 + 103,22 - 2 \cdot 8,53 - 130,8 = 29,62 \text{ Дж/К}$$

Вычислим искомую величину

$$\Delta H_{400}^0 = 207880 + 29,62(400 - 298) = 238 \text{ кДж.}$$

Зависимость теплового эффекта от давления невелика, лишь при очень больших давлениях следует учитывать влияние давления.

2.6 Второе начало термодинамики. Процессы: обратимые, необратимые, самопроизвольные и не самопроизвольные. Понятие об энтропии. Энтропия как критерий направленности процессов в изолированных системах

Первое начало термодинамики устанавливает связь между различными видами энергии, но не позволяет определить, в каком направлении должен идти тот или иной процесс; эту проблему решает второе начало термодинамики.

Можно привести большое число примеров таких процессов, которые идут самопроизвольно и лишь в одном определенном направлении: переход теплоты от более теплого тела к более холодному при их контакте; расширение газа в вакуум; сгорание горючего; ржавление железа; взрыв и т.д. Что же является причиной данного преобразования материи? Какими же законами определяется самопроизвольность течения термодинамических процессов? Можно ли предсказать направление самопроизвольного процесса? При каких условиях процессы протекают полнее? На все эти вопросы дает ответ второй закон термодинамики.

Для понимания второго начала термодинамики очень большое значение имеет правильное представление об обратимых и необратимых процессах.

Если в системе происходит процесс, после которого можно систему каким-либо способом вернуть в исходное состояние так, что внешние тела, принимавшие участие в первоначальном процессе и в возвращении системы в исходное состояние также придут в исходное

состояние, то такой процесс называется *обратимым*. Если же невозможно найти способ вернуть и систему, и внешние тела в исходное состояние, то процесс называется *необратимым*. Следовательно, *необратимым* является процесс, вызывающий такие изменения в природе, устранение которых неизбежно влечет за собой другие *неустранимые* изменения.

Принципиальная возможность обратимых процессов не вызывает сомнения. Например, обратимы все чисто механические процессы (качание маяка без трения, колебание притягивающихся и отталкивающихся тел и т.п.)

Второе начало термодинамики утверждает, что в природе существуют и *необратимые* процессы, примером которых может служить расширение газа в пустоту или передача энергии от одного тела к другому при разности температур этих тел.

Обратимые процессы представляют известную идеализацию реально происходящих процессов. Например, процессы теплопередачи могут происходить обратимо лишь тогда, когда разность температур между телом, передающим энергию («нагревателем») и телом, получающим энергию («холодильником») бесконечно мала (в пределе равна нулю). Работа сжатия тела может совершаться обратимо тогда, когда давление внешней среды на тело и давление тела на внешнюю среду бесконечно мало отличаются друг от друга (в пределе одинаковы). Эти примеры показывают, что процессы тогда протекают обратимо, когда они происходят в условиях равновесия. Следовательно, они идут бесконечно медленно. Тем не менее, в классической термодинамике эти процессы играют очень важную роль, так как они показывают принципиальную возможность перевести систему из одного состояния в другое *обратимым* путем, а время не входит в число параметров термодинамики (классической).

Сформулируем второе начало термодинамики в виде двух следующих утверждений:

Для любой закрытой материальной системы существует некоторая функция состояния, которую назовем энтропией (обозначается буквой S). Эта функция обладает тем свойством, что при любом бесконечно малом обратимом процессе

$$dS = Q_{обр} / T, \quad (2.31)$$

а при необратимом

$$dS > Q_{необр} / T; \quad (2.32)$$

Или в общем виде

$$dS \geq Q/T. \quad (2.32a)$$

Величина T в уравнениях (2.31) – (2.32a) представляет собой универсальную функцию температуры $T(t)$, одинаковую для любых систем.

Ввиду универсальности этой функции величину T называют абсолютной термодинамической температурой и измеряют по термодинамической шкале (по шкале Кельвина).

Термин энтропия введен Р. Клаузиусом. Составлен из древнегреческих слов $\tau\rho\acute{o}\pi\eta$ – *превращение, перемена*, и приставки $\epsilon\nu$ – *в*. Самого слова $\epsilon\nu\tau\rho\omicron\pi\acute{\epsilon}\iota\acute{\alpha}$, соответствующего русским словосочетаниям – *содержание изменения, количество превращения* – в древнегреческом языке нет.

С помощью энтропии можно количественно охарактеризовать ту направленность изменений, происходящих в природе при протекании необратимых процессов, которая следует из второго начала термодинамики. Это видно из следующих рассуждений.

Включим в состав материально системы все тела, которые принимают участие в протекании какого-либо процесса. Тем самым мы полностью изолируем систему от внешней среды, в частности, и в тепловом отношении, т. е. сделаем нашу систему адиабатической: $Q = 0$. Тогда, согласно уравнению (2.32a):

$$dS \geq 0. \quad (2.33)$$

Следовательно, в изолированной (адиабатической) системе при протекании обратимых процессов энтропия остается неизменной, а при протекании необратимых – возрастает. Итак: *ни при каких условиях энтропия изолированной системы не может уменьшаться, так как это противоречит второму началу термодинамики.*

Таким образом, второе начало позволяет определить направленность протекания процесса: это направление должно соответствовать неравенству (2.33).

Изложенная выше формулировка постулата второго начала термодинамики непосредственно приводит к количественному выражению этого начала в виде уравнения (2.33) и других, удобных для применения к решению химических проблем. Однако исторически учение о втором начале термодинамики развивалось иным путем.

В 1824 г. появилась замечательная работа молодого французского инженера Карно, в которой впервые была высказана идея, развитие

которой привело к созданию учения о втором начале термодинамики. Например, Н. Карно оценил предел превращения теплоты в работу, показав, что между теплотой и работой имеется коренное различие: если разные виды работы в идеальном случае могут полностью переходить друг в друга и полностью превращаться в теплоту, то преобразование теплоты в работу возможно лишь в ограниченной степени. Доля энергии, полученной рабочим телом от источника теплоты, называется коэффициентом полезного действия $\eta_{\text{п}}$. При этом речь идет о закрытой системе, совершающей круговой термодинамический цикл, а не о единичном акте.

Клаузиус, а также В. Томпсон, показали, что основные выводы Карно оказываются правильными, если принять дополнительно следующие постулаты:

Постулат Клаузиуса. Невозможен самопроизвольный переход теплоты от холодного тела к горячему.

Постулат Томпсона. Процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты в работу, невозможен.

Постулат Клаузиуса не вытекает из первого начала термодинамики и является самостоятельным законом природы, который находится в полном соответствии со всем опытом человечества. Однако формулировка, данная Клаузиусом, допускала неоднозначное толкование этого закона. Поэтому в дальнейшем развитии учения о втором начале термодинамики была высказана более строгая и удачная формулировка, принадлежащая Планку:

Постулат Планка. Невозможно создание вечного двигателя второго рода. Под вечным двигателем второго рода подразумевается такая машина, которая производила бы работу только за счет поглощения теплоты из окружающей среды (без передачи части теплоты холодильнику). При работе такой машины закон сохранения энергии не нарушается, но создание такой машины невозможно. То есть, любая форма энергии может полностью преобразоваться в теплоту, но теплота преобразуется в другие виды энергии лишь частично (т. к. часть тепловой энергии рассеивается).

Нельзя трактовать второй закон термодинамики как абсолютный закон природы и распространять его на Вселенную, считая её изолированной системой. Клаузиус, сформулировавший его как «энтропия Вселенной стремится к максимуму», сделал вывод о «тепловой смерти Вселенной», рассуждая так: энтропия рано или поздно достигнет максимума и все процессы угаснут». Несостоятельность рассуждений

Клаузиуса в том, что он применил второе начало термодинамики к системам космического масштаба, где оно не применимо.

2.7. Энтропия

Физический смысл этой новой функции можно представить на примере плавления индивидуального кристаллического вещества. Плавление происходит при постоянной температуре и сопровождается поглощением, так называемой теплоты плавления $\Delta H_{пл.}$ (энтальпии плавления). Поглощение теплоты должно было бы способствовать увеличению внутренней энергии системы, что выразилось бы в увеличении ее температуры. Однако это не наблюдается. Следовательно, в процессе плавления действует какой-то другой фактор, способствующий сохранению постоянной температуры. Аналитически это положение можно представить в виде

$$\Delta H_{пл.} = T_{пл.} \cdot \Delta S_{пл.} \quad (2.34)$$

где $\Delta S_{пл.}$ – величина, характеризующая какой то процесс в системе, на который расходуется поглощаемая системой теплота, Дж/(моль·К). Так как энтальпия плавления является функцией состояния, то и величина $\Delta S_{пл.}$ должна быть функцией состояния.

При плавлении кристалла происходят разрушение упорядоченной кристаллической структуры и образование расплава, который характеризуется неупорядоченным расположением частиц, т.е. наблюдается увеличение беспорядка в системе. Таким же образом происходит увеличение беспорядка при процессах возгонки, испарения, диссоциации и т.д. Критерием направленности процесса может служить степень неупорядоченности системы. Таким образом, энтропию системы S можно рассматривать как меру неупорядоченности ее состояния.

S связана с термодинамической вероятностью реализации данного состояния вещества соотношением

$$S = k \lg W, \quad (2.35)$$

где k - постоянная Больцмана ($1,3800658 \cdot 10^{-23}$ Дж/К),

или

$$S = R \ln W, \quad (2.36)$$

где R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль); W – термодинамическая вероятность, т. е. число возможных микросостояний, соответствующих данному макросостоянию.

Микросостояние определяется параметрами отдельной частицы вещества, макросостояние – усредненными параметрами всей совокупности частиц.

S , как и H , и U , – функция состояния системы, поэтому изменение ΔS в ходе превращения системы определяется только начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути протекания процесса.

Как было сказано выше, в изолированных системах изменение энтропии служит критерием, определяющим направление процесса. Согласно второму началу термодинамики, в изолированных системах энтропия самопроизвольно протекающего процесса возрастает, т. е. $\Delta S > 0$.

В случае закрытых систем энтропия в ходе процессов может как увеличиваться, так и уменьшаться. Увеличение S происходит при переходе системы из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное. Обратный переход связан с уменьшением S .

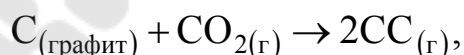
Процессы, для которых $\Delta S > 0$:

- 1) расширение газов;
- 2) фазовые превращения, в ходе которых вещество переходит от твердого к жидкому и газообразному состоянию;
- 3) растворение кристаллических веществ.

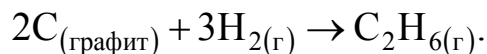
Процессы, для которых $\Delta S < 0$:

- 1) сжатие газов;
- 2) конденсация и кристаллизация веществ

В ходе химической реакции $\Delta S > 0$, если увеличивается объем системы. Это характеризуют, например, реакции:



Если в ходе реакции $\Delta V < 0$, то $\Delta S < 0$, например



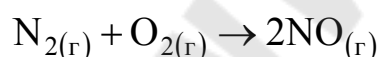
В отличие от H и U , можно определить абсолютные значения энтропии, причем для всех чистых веществ при любой температуре. Согласно III началу термодинамики, энтропия чистых веществ, существующих в виде идеальных кристаллов, при $T = 0 \text{ К}$ равна нулю, т. е. при абсолютном нуле достигается полная упорядоченность в идеальном кристалле.

Стандартная энтропия чистых веществ относится к 1 моль вещества при $p = 101,325$ кПа и определенной температуре, чаще 298 К. Обозначается S_{298}^0 . Единица измерения энтропии - $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$. Стандартная энтропия простых веществ не равна нулю.

В ряду однотипных соединений абсолютная энтропия растет по мере усложнения атомов, входящих в состав молекул, а также по мере усложнения состава молекул:

Вещество	S_{298}^0	Вещество	S_{298}^0
HF	173,5	CuO	43,5
HCl	186,4	Cu ₂ O	100,7
HBr	198,1	CO	197,7
HJ	206,5	CO ₂	213,6

В ходе реакции



$\Delta V = 0$, однако $\Delta S > 0$, т. к. происходит усложнение состава молекул.

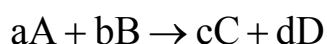
Чем больше твердость вещества, тем меньше его энтропия. Энтропия вещества в аморфном и стеклообразном состоянии больше, чем в кристаллическом. Энтропия возрастает с увеличением степени дисперсности частиц вещества.

Поскольку энтропия есть функция состояния, то изменение энтропии ΔS , сопровождающее химическую реакцию, равно разности между значениями абсолютных энтропий продуктов и реагентов при температуре T и давлении p , при которых протекает реакция.

Для химической реакции в стандартных условиях

$$\Delta S_{298}^0 = \sum S_{298}^0(\text{продуктов}) - \sum S_{298}^0(\text{реагентов}). \quad (2.37)$$

Для химической реакции в общем виде



$$\Delta S_{298}^0 = cS_{298}^0(C) + dS_{298}^0(D) - aS_{298}^0(A) - bS_{298}^0(B).$$

Изменение энтропии в ходе реакции образования соединения из простых веществ называется *энтропией образования соединения*. Стандартная энтропия образования соединения при 298 К

$\Delta_f S_{298}^0$ равна изменению энтропии, которое сопровождает реакцию образования 1 моля этого соединения при $p = 101$ кПа и $T = 298$ К из простых веществ, находящихся в стандартном состоянии. Например, для реакции образования соединения АВ из простых веществ $A + B \rightarrow AB$ получаем

$$\Delta_f S_{298}^0(AB) = S_{298}^0(AB) - S_{298}^0(A) - S_{298}^0(B).$$

Т. к. $S_{298}^0(A) \neq 0$ и $S_{298}^0(B) \neq 0$, то $S_{298}^0(AB) \neq \Delta_f S_{298}^0(AB)$

2.8. Расчет энтропии в различных термодинамических процессах и фазовых переходах

Энтропия, как и любая функция состояния системы, является экстенсивной функцией. Поэтому для сложной термодинамической системы она равна сумме энтропий ее компонентов:

$$S_{\text{сист.}} = n_1 S_{1m} + n_2 S_{2m} + \dots + n_k S_{km}, \quad (2.38)$$

где n_1, n_2, \dots, n_k – число молей компонентов, $S_{1m}, S_{2m}, \dots, S_{km}$ – молярные энтропии этих же компонентов.

На практике часто возникает необходимость определить изменение энтропии системы в том или ином термодинамическом процессе. Для этого достаточно воспользоваться независимостью изменения функции состояния от пути протекания термодинамического процесса: при любом термодинамическом процессе изменение энтропии равно разности между значениями энтропии системы в ее конечном и исходном состояниях $\Delta S = S_2 - S_1$.

Для любого обратимого термодинамического процесса справедливо выражение

$$\Delta S = Q/T \text{ или } Q = T \cdot \Delta S \quad (2.39)$$

Воспользуемся этим выражением для расчета изменения энтропии системы в различных обратимых термодинамических процессах.

1. Изменение энтропии системы в обратимых фазовых переходах определяется как приведенная теплота процесса

$$\Delta S = Q/T = H_{\text{ф.н.}}/T_{\text{ф.н.}} \quad (2.40)$$

Повышение температуры любого тела, независимо от его агрегатного состояния, ведет к увеличению энтропии. В фазовых переходах (плавление, кристаллизация, кипение, конденсация, сублимация и

т.п.) энтропия тела изменяется скачкообразно при постоянной температуре (рис.2.3).

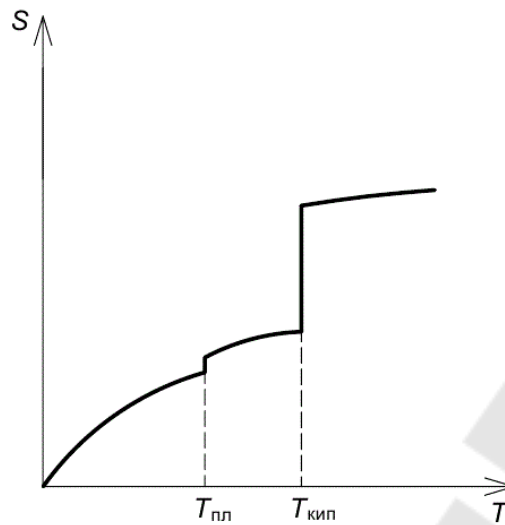


Рис. 2.3. Зависимость энтропии чистого вещества от температуры

Кривая зависимости энтропии чистого вещества от температуры исходит из начала координат, что соответствует положению о том, что энтропия правильного кристалла стремится к нулю по мере приближения его температуры к абсолютному нулю.

2. *Изменение энтропии в обратимом изохорном процессе идеального газа составляет*

$$\Delta S_v = nC_{vm} \ln(T_2/T_1) \quad (2.41)$$

т.е энтропия идеального газа в изохорном процессе находится в логарифмической зависимости от абсолютной температуры системы.

На $T-S$ диаграмме обратимый изохорный процесс идеального газа имеет форму логарифмической кривой (рис. 2.4).

3. *Изменение энтропии системы в обратимом изобарном процессе идеального газа составляет*

$$\Delta S_p = nC_{pm} \ln(T_2/T_1) \quad (2.42)$$

т. е энтропия идеального газа в изобарном процессе находится также в логарифмической зависимости от абсолютной температуры системы, но рост энтропии в данном случае происходит в C_p/C_v раз быстрее, чем в изохорном процессе, что наглядно иллюстрируется на $T-S$ диаграмме: кривая ab (изобара) более пологая, чем кривая ab' (изохора).

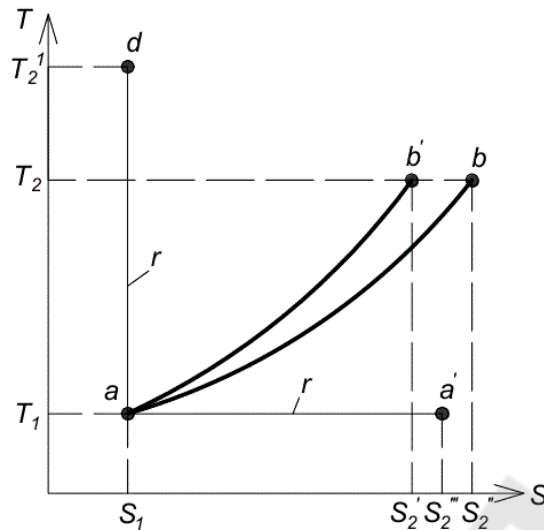


Рис. 2.4. Графическое изображение основных термодинамических процессов идеального газа на T–S диаграмме

4. Изменение энтропии в обратимом изотермическом процессе идеального газа равно:

$$\Delta S_T = nR \ln(V_2/V_1) \quad (2.43)$$

или

$$\Delta S_T = nR \ln(P_2/P_1). \quad (2.44)$$

Следует отметить, что обратимый изотермический процесс изображается на T–S диаграмме, независимо от природы исследуемой системы, одинаково в виде прямой, параллельной оси S (прямая aa' на рис. 2.4)

5. Адиабатический процесс отличается $S = const$, независимо от природы системы. Действительно

$$\Delta S_{ад.} = Q_{ад.}/T = 0/T = 0. \quad (2.45)$$

Поэтому адиабатические процессы иногда называют изоэнтропийными.

Обратимый адиабатический процесс любого тела, независимо от его природы и агрегатного состояния, изображается на T–S диаграмме в виде прямой, параллельной оси T (прямая ad на рис. 2.4).

6. Изменение энтропии в случае многостадийности процесса равно сумме ее изменений в отдельных стадиях процесса:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \dots + \Delta S_k \quad (2.46)$$

где ΔS – изменение энтропии системы в результате всего процесса; $\Delta S_1, \Delta S_2 \dots \Delta S_k$ – соответствующие изменения энтропии системы в отдельных стадиях процесса.

7. Энтропия системы, образованной смешением компонентов, не равна сумме энтропий компонентов. Это объясняется тем, что смешение процесс самопроизвольный и сопровождается возрастанием энтропии. Для доказательства обратимся к примеру.

Пусть система образуется изотермическим смешением n_1 и n_2 моль идеальных газов, занимающих в исходном состоянии объемы V_1 и V_2 . Согласно закону Дальтона общий объем смеси равен $V_{см} = V_1 + V_2$, а процесс смешения можно рассматривать как многостадийный, состоящий из стадий изотермического расширения каждого компонента в отдельности от V_1 до V_2 . На основании этого, воспользовавшись выражением (2.43), получаем для компонента 1:

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln(V_{см}/V_1);$$

для компонента 2:

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln(V_{см}/V_2)$$

Воспользовавшись свойством энтропии, описываемым выражением (2.46), находим

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln(V_{см}/V_1) + n_2 R \ln(V_{см}/V_2). \quad (2.47)$$

Из полученного выражения следует, что при смешении газов происходит возрастание энтропии, следовательно, энтропия многокомпонентной системы складывается из энтропий ее компонентов, взятых в исходном состоянии, и приращения энтропии системы, возникающего в результате смешения:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \dots + \Delta S_k + \Delta S_{см} \quad (2.48)$$

2.9 Понятие о термодинамических потенциалах

Функции от переменных, которые определяют состояния системы и с помощью которых можно вычислить работу, производимую системой в обратимом процессе, называют *термодинамическими потенциалами*.

В зависимости от условий протекания процесса различают четыре термодинамических потенциала, которые можно получить из объединенного уравнения первого и второго начал термодинамики, предварительно выразив из него элементарную полезную работу:

$$TdS \geq \delta A + pdV - \sigma d\omega + dU$$

где δA – сумма всех видов элементарной работы, кроме механической, или так называемая элементарная полезная работа; $\sigma d\omega$ – вклад в работу, связанный с увеличением площади поверхности раздела фаз на величину $d\omega$; σ – поверхностное натяжение, ω – площадь поверхности.

Если работа поверхностных сил равна нулю, то для максимально полезной работы элементарного процесса получаем

$$\delta A_{\max} = TdS - pdV - dU. \quad (2.49)$$

Проанализируем уравнение (2.49), рассмотрев четыре случая.

1. Пусть $V = \text{const}$, $S = \text{const}$. Тогда

$$\delta A_{\max} = -dU.$$

Величина U называется *изохорно-изоэнтروпийным потенциалом*.

2. Пусть $p = \text{const}$, $S = \text{const}$. Тогда

$$\delta A_{\max} = -pdV - dU = -d(U + pV) = -dH.$$

Величина H называется *изобарно-изоэнтропийным потенциалом*.

3. Пусть $V = \text{const}$, $T = \text{const}$. Тогда

$$\delta A_{\max} = TdS - dU = -d(U - TS).$$

Обозначим $U - TS$ через F :

$$F \equiv U - TS. \quad (2.50)$$

Величина F называется *изохорно-изотермическим потенциалом* или *потенциалом Гельмгольца*. Из уравнения (2.50) видно, что потенциал Гельмгольца – это та часть внутренней энергии системы, которая может быть превращена в работу.

4. Пусть $p = \text{const}$, $T = \text{const}$. Тогда

$$\delta A_{\max} = -d(U + pV - TS) = -d(H - TS).$$

Обозначим $U + pV - TS$ через G :

$$G \equiv U + pV - TS \equiv H - TS. \quad (2.51)$$

Величина G называется *изобарно-изотермическим потенциалом* или *потенциалом Гиббса*.

Так как в уравнении (2.51) pV равно потенциальной энергии, то энтальпию H , равную сумме внутренней энергии и этого произведения, можно назвать энергией расширенной системы. Тогда потенциал

Гиббса будет представлять собой часть энергии расширенной системы, которая может быть превращена в работу.

Общие свойства потенциалов следующие:

- 1) все потенциалы являются функциями состояния;
- 2) потенциалы есть мера максимально полезной работы;
- 3) в любом самопроизвольном процессе термодинамические потенциалы уменьшаются $\Pi_{A,B} < 0$ (при $A = \text{const}$, $B = \text{const}$).

Из четырех потенциалов наибольшее применение находят изохорно-изотермический и изобарно-изотермический

2.10. Уравнение Гиббса-Гельмгольца

Продифференцируем уравнение (2.51):

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

и решим его совместно с (2.49). Тогда

$$dG = Vdp - SdT - \delta A_{\max} \quad (2.52)$$

Если в системе не совершаются другие виды работы, кроме работы расширения, уравнение (5.4) принимает вид

$$dG = Vdp - SdT. \quad (2.53)$$

Так как изобарно-изотермический потенциал является функцией состояния, то бесконечно малое изменение его есть полный дифференциал и для переменных p и T можно записать

$$dG = (\partial G / \partial p)_T dp + (\partial G / \partial T)_p dT. \quad (2.54)$$

Сравнивая (2.54) с (2.53), получаем

$$V = (\partial G / \partial p)_T; \quad (2.55)$$

$$-S = (\partial G / \partial T)_p. \quad (2.56)$$

По аналогии с (2.56)

$$\Delta S = -(\partial \Delta G / \partial T)_p. \quad (2.57)$$

Запишем соотношение (5.3) для процесса, протекающего при $T = \text{const}$:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.58)$$

Из уравнения (2.57) и (2.58) следует уравнение Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T(\partial\Delta G/\partial T)_p. \quad (2.59)$$

Уравнение Гиббса-Гельмгольца используют для расчета тепловых эффектов процессов исходя из температурной зависимости ΔG .

2.11. Изобарно-изотермический потенциал. Энтальпийный и энтропийный факторы и их влияние на направленность химических реакций

Изменение энтальпии в ходе химической реакции не является критерием ее направления. Самопроизвольно могут протекать как экзотермические, так и эндотермические реакции, хотя при обычных условиях последние менее многочисленны.

Принципиальной возможности осуществимости процессов, протекающих в закрытых системах при постоянных температуре и давлении, является изменение в ходе процесса термодинамической функции состояния, называемой изобарно-изотермическим потенциалом.

Изменение G отражает влияние на направление двух конкурирующих тенденций, одновременно действующих в системе: 1) к минимуму энергии и 2) максимальной энтропии.

При постоянной T : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Условие принципиальной возможности протекания процесса при постоянной температуре и давлении $\Delta G < 0$, т. е. при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$ реакции могут протекать самопроизвольно (без затраты работы) в сторону уменьшения изобарного потенциала.

Если $\Delta G < 0$, протекание реакции принципиально возможно, но практически может не осуществляться из-за кинетических затруднений.

Процесс принципиально невозможен в данных условиях, если $\Delta G > 0$.

В системе наступило химическое равновесие, если $\Delta G = 0$.

Чем более отрицательное значение ΔG , тем дальше система от состояния равновесия, тем более она реакционноспособна.

Как следует из выражения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, изменение G отражает влияние на направление протекания процесса как энтальпийного фактора H , так и энтропийного $T\Delta S$. В зависимости от температуры влияние одного из этих факторов на значение и знак ΔG и, следовательно, на направление процесса может быть определенным.

Типы реакций, различающихся возможностью и условиями протекания в зависимости от характера изменения H и S .

Тип реакции	Знак			Принципиальная возможность и условия протекания реакции
	ΔH	ΔS	ΔG	
1	-	+	-	Возможна при любой температуре
2	+	-	+	Принципиально невозможна. Возможна в обратном направлении
3	-	-	\pm	Возможна при низких температурах
4	+	+	\pm	Возможна при высоких температурах

При достаточно высоких температурах $|T\Delta S| \gg \Delta H$ и $\Delta G \approx -T\Delta S$. Следовательно, $\Delta G < 0$, если $\Delta S < 0$ ($\Delta H > 0$ или $\Delta H < 0$).

Критерием принципиальной осуществимости процесса при достаточно высоких температурах является изменение энтропии. При высоких температурах самопроизвольно могут протекать реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии.

При достаточно высоких температурах все химические соединения разлагаются ($\Delta S > 0$), хотя эти процессы эндотермичны ($\Delta H > 0$). Энтропийный фактор оказывает определяющее влияние также на направление процесса растворения кристаллических веществ в жидкостях, сопровождающегося поглощением теплоты ($\Delta H < 0$). В данном случае $\Delta S \gg 0$ и $|T\Delta S| \gg \Delta H$, следовательно $\Delta G \approx -T\Delta S$ и $\Delta G < 0$.

При низких температурах для реакций со значительным тепловым эффектом $|\Delta H| \gg |T\Delta S|$ и $\Delta G \approx \Delta H$. Следовательно, $\Delta G < 0$, если $\Delta H < 0$ ($\Delta S > 0$ или $\Delta S < 0$). Таким образом, возможность самопроизвольного протекания реакции при низких температурах определяется изменением энтальпии. *При низких температурах самопроизвольно могут протекать только экзотермические реакции.*

Для большинства реакций, идущих при обычных температурах и давлениях, $|\Delta H| > |T\Delta S|$, т. е. в обычных условиях эндотермические реакции ($\Delta H > 0$) редко протекают самопроизвольно, в отличие от экзотермических ($\Delta H < 0$).

Изменение изобарного потенциала G в ходе химической реакции определяется следующим образом:

$$\Delta G_{\text{реакции}} = \Delta H_{\text{реакции}} - T\Delta S_{\text{реакции}} \quad (2.60)$$

или аналогично выражению для $\Delta H_{реакции}$ (т. к. G – функция состояния):

$$\Delta G_{p-u} = \sum \Delta_f G(\text{продуктов}) - \sum \Delta_f G(\text{реагентов}), \quad (2.61)$$

где $\Delta_f G$ – изобарный потенциал образования соединения.

Обычно определяют изменение стандартного изобарного потенциала реакции по стандартным изобарным потенциалам образования продуктов и реагентов при 298 К:

$$\Delta G_{298(p-u)}^0 = \sum \Delta_f G_{298}^0(\text{продуктов}) - \sum \Delta_f G_{298}^0(\text{реагентов}).$$

Стандартный изобарный потенциал образования соединения при температуре T $\Delta_f G_T^0$ (чаще всего при 298 К $\Delta_f G_{298}^0$) равен изменению изобарного потенциала реакции образования 1 моль этого соединения при $p = 101$ кПа и данной температуре из простых веществ, находящихся в стандартном состоянии.

Для простых веществ в стандартном состоянии $\Delta_f G_T^0 = 0$ и $\Delta_f G_{298}^0 = 0$.

Стандартный изобарный потенциал образования соединения при 298 К ($\Delta_f G_{298}^0$) определяется по уравнению:

$$\Delta_f G_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0 - T \Delta_f S_{298}^0,$$

где $\Delta_f H_{298}^0$ – справочная величина, а $\Delta_f S_{298}^0$ рассчитывается по уравнению $\Delta_f S_{298}^0 = S_{298}^0(\text{AB}) - S_{298}^0(\text{A}) - S_{298}^0(\text{B})$.

2.12. Химические потенциалы

Обратимся к очень важным для химии открытым системам, в которых может меняться количество какого-либо одного вещества или всех веществ путем добавления их к системе (или отнятия от нее).

Допустим, что наша система однородна (гомогенна). Тогда все свойства такой системы, в том числе и ее энергия Гиббса, будут зависеть не только от давления и температуры, но также и от изменения количества каждого вещества – компонента – в системе:

$$U = f(V, S, n_1, n_2, n_3, \dots),$$

$$H = f(p, S, n_1, n_2, n_3, \dots),$$

$$F=f(V, T, n_1, n_2, n_3, \dots),$$

$$U=f(p, T, n_1, n_2, n_3, \dots).$$

Поскольку термодинамические потенциалы являются функциями состояния, полные дифференциалы их можно выразить через частные производные. Например,

$$dU = (\partial U/\partial V)_{S,n_1,n_2,n_3,\dots} dV + (\partial U/\partial S)_{V,n_1,n_2,n_3,\dots} dS + (\partial U/\partial n_1)_{V,S,n_2,n_3,\dots} dn_1 + (\partial U/\partial n_2)_{V,S,n_1,n_3,\dots} dn_2; \quad (2.62)$$

$$dG = (\partial G/\partial p)_{T,n_1,n_2,n_3,\dots} dp + (\partial G/\partial T)_{p,n_1,n_2,n_3,\dots} dT + (\partial G/\partial n_1)_{p,T,n_2,n_3,\dots} dn_1 + (\partial G/\partial n_2)_{p,T,n_1,n_3,\dots} dn_2. \quad (2.63)$$

Частная производная от любого термодинамического потенциала по числу молей какого-либо вещества при постоянных параметрах A и B и числе молей остальных веществ называется *химическим потенциалом* μ . Таким образом,

$$\begin{aligned} \mu_i &= (\partial G/\partial n_i)_{p,T,n_{j(j\neq i)}} = (\partial F/\partial n_i)_{T,V,n_{j(j\neq i)}} = (\partial U/\partial n_i)_{S,V,n_{j(j\neq i)}} = \\ &= (\partial H/\partial n_i)_{S,p,n_{j(j\neq i)}}. \end{aligned} \quad (2.64)$$

С учетом (2.62) и (2.64) перепишем (2.63):

$$\begin{aligned} dG &= Vdp - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \mu_3 dn_3 + \dots = \\ &= Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i. \end{aligned} \quad (2.65)$$

Сравнивая уравнения (2.65) и (2.52), находим

$$\delta A'_{\max} = -\sum_i \mu_i dn_i. \quad (2.66)$$

Отсюда видно, что химический потенциал есть мера максимальной полезной работы (химической, электрической, магнитной и др.).

Химический потенциал – интенсивное свойство, проявляющееся при изменении количества вещества. Если давление и температура постоянны, то для любого гомогенного или гетерогенного термодинамического процесса общим условием самопроизвольного протекания его в прямом направлении служит неравенство $\sum_i \mu_i dn_i < 0$, а условием равновесия – равенство $\sum_i \mu_i dn_i = 0$. Например, в гетерогенных процессах переход данного вещества может происходить само-

произвольно только из фазы, для которой его химический потенциал больше, в фазу, для которой он меньше.

Для чистого вещества химический потенциал численно равен термодинамическому потенциалу 1 моля:

$$\mu = G/n.$$

Химический потенциал зависит от давления и температуры. Рассмотрим его зависимость от давления. Воспользуемся соотношением $V = (\partial G / \partial p)_T$:

$$[\partial(G/n) / \partial p]_T = (\partial \mu / \partial p)_T = V/n = V_m, \quad (2.67)$$

где V_m – молярный объем вещества. Так как объем всегда является положительной величиной, то из (2.67) следует, что при повышении давления химический потенциал увеличивается. Это увеличение гораздо больше для газов, чем для жидкостей и твердых тел, поскольку молярный объем газа в 1000 раз больше соответствующего объема жидкости или твердого вещества.

При постоянной температуре уравнение (2.67) можно переписать в виде $d\mu = V_m dp$. Чтобы выразить зависимость μ от p из этого равенства в интегральной форме, нужно знать функциональную зависимость молярного объема от давления. В случае идеального газа $V_m = (RT/p)$. Тогда

$$\int_{\mu^0}^{\mu} d\mu = \int_1^p \frac{RT}{p} dp \quad \text{или} \quad \mu = \mu^0 + RT \ln p, \quad (2.68)$$

где μ^0 – стандартное значение химического потенциала ($p = 1,013 \cdot 10^5$ Па).

В случае смеси газов для i -го газа имеем

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (2.69)$$

где μ_i^0 – стандартный химический потенциал вещества. Это изотермическая постоянная, которая представляет собой то значение, которое будет иметь при данной температуре химический потенциал i -го идеального газа, когда его парциальное давление станет равным единице (или когда его объемная концентрация $c_i = 1$).

Из уравнений (2.68) и (2.69) следует, что химический потенциал идеального газа увеличивается с ростом давления.

Когда речь идет о реальных газах, для определения химического потенциала используют уравнения, аналогичные (2.68) и (2.69), заменяя давления p и p_i *фугитивностями* (летучестями) f и f_i (или исправленными давлениями):

$$\mu = \mu^0 + RT \ln f \quad (2.70)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i \quad (2.71)$$

Размерность фугитивности совпадает с размерностью давления. С уменьшением давления f стремится к p , т.е. $\lim_{p \rightarrow 0} (f/p) = 1$.

Для характеристики степени отклонения газа от идеального состояния вводят коэффициент летучести $\gamma = f/p$. Он зависит от межмолекулярного взаимодействия в системе.

Стандартное состояние реального газа соответствует не действительному состоянию того же газа при $p = 1$, а некоторому гипотетическому состоянию, при котором $f^0 = 1$, т.е. уравнение (2.71) необходимо записать так:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(f/f^0),$$

где отношение f/f^0 носит название *активности*:

$$a = f/f^0. \quad (2.72)$$

Из (2.72) следует, что химический потенциал

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a. \quad (2.73)$$

Уравнение (2.73) обычно используется для конденсированных систем. В таком случае за стандартное состояние часто принимают состояние чистого вещества при данной температуре и $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па. Тогда для смеси жидких и твердых веществ химический потенциал

$$\mu = \mu_{i0} + RT \ln a_i, \quad (2.74)$$

где μ_{i0} – химический потенциал чистого твердого или жидкого вещества.

Рассмотрим зависимость химического потенциала от температуры, воспользовавшись соотношениями $\mu = G/n$ и $-S = (\partial G/\partial T)_p$:

$$[\partial(G/n)/\partial T]_p = (\partial\mu/\partial T)_p = -S_m, \quad (2.75)$$

где S_m – молярная энтропия вещества. Так как с повышением температуры энтропия увеличивается, то очевидно, что химический потенциал при этом уменьшается. Поскольку величина S_m всегда положительна и $S_{mg} > S_{mj} > S_{mt}$, постольку при увеличении температуры температурный градиент химического потенциала наибольший для газов и наименьший для твердых тел. В точках кипения и плавления при $p = \text{const}$ химические потенциалы фаз, находящихся в равновесии, равны.

2.13. Третье начало термодинамики. Тепловая теорема Нернста, постулат Планка и следствия из него

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

Постулат Планка есть следствие тепловой теоремы Нернста, основные положения которой такие:

1) при низких температурах для твердых тел ΔG и ΔH химических реакций становятся равными, т. е. $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta G = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta H$;

2) последнее равенство соблюдается не только при $T = 0$ К, но и вблизи данной температуры, т. е. кривые $\Delta G(T)$ и $\Delta H(T)$ имеют общую касательную при $T \rightarrow 0$ и

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\partial \Delta G / \partial T)_p = \lim_{T \rightarrow 0} (\partial \Delta H / \partial T)_p.$$

Оба эти положения совместимы в том случае, если

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\partial \Delta G / \partial T)_p = \lim_{T \rightarrow 0} (\partial \Delta H / \partial T)_p = 0 \quad (2.76)$$

(рис. 2.5).

Из уравнения (2.76) вытекают два важных следствия:

1) $\lim_{T \rightarrow 0} (\partial \Delta H / \partial T)_p = \Delta C_p = 0$. Как показал А. Эйнштейн, не только

изменение теплоемкостей, но и сами теплоемкости вблизи 0 К равны нулю, из чего следует принцип недостижимости абсолютного нуля температур: при $T \rightarrow 0$ за счет охлаждения нельзя понизить температуру тела;

$$2) \lim_{T \rightarrow 0} (\partial \Delta G / \partial T)_p = -\Delta S = 0.$$

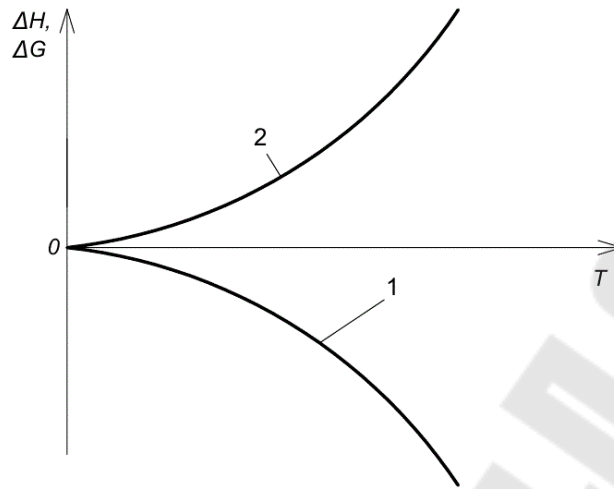
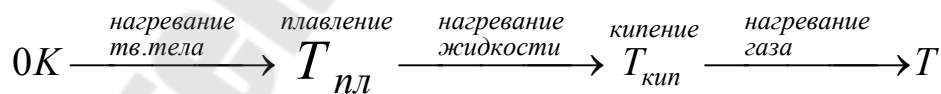


Рис. 2.5. Ход зависимости ΔG (1) и ΔH (2) от температуры

По аналогии с первым следствием М. Планк высказал предположение, которое и называется постулатом Планка: *энтропия чистого кристаллического вещества при температуре абсолютного нуля равна нулю.*

Третий закон термодинамики позволяет рассчитать абсолютное значение энтропии вещества при любой температуре.

Предположим, что температура 1 моль вещества при постоянном давлении увеличивается от абсолютного нуля (где вещества находятся в состоянии «идеального кристалла») до температуры T (где вещество находится в газообразном состоянии). Тогда должны существовать следующие процессы:



Изменение энтропии без учета полиморфных превращений равно

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_{0K}^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p(T)}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_p(\text{ж})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_p(\text{г})}{T} dT.$$

Поскольку энтропия чистого кристаллического вещества при абсолютном нуле равна нулю, имеем

$$S_T = \int_{0K}^{T_{nl}} \frac{C_p(T)}{T} dT + \frac{\Delta H_{nl}}{T_{nl}} + \int_{T_{nl}}^{T_{un}} \frac{C_p(\text{ж})}{T} dT + \frac{\Delta H_{кип}}{T} + \int_{T_{кип}}^T \frac{C_p(\text{г})}{T} dT, \quad (2.77)$$

где S_T – абсолютная энтропия чистых веществ при температуре T и атмосферном давлении.

Таким образом, для любой температуры T можно вычислить абсолютную энтропию чистых веществ, если известны теплоемкости в твердом, жидком и газообразном состояниях, а также изменение энтальпии при изменениях состояния (плавлении, испарении, возгонке).

В связи с тем, что стандартные значения энтропии веществ S_{298}^0 представляют собой табличные данные, определение энтропии при произвольной температуре упрощается:

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p^0}{T} dT. \quad (2.78)$$

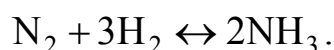
В небольшом интервале температур C_p^0 можно считать постоянной и тогда

$$S_T^0 = S_{298}^0 + C_p^0 \ln(T/298). \quad (2.79)$$

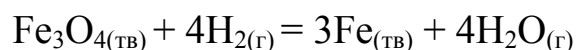
ТЕМА 3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

3.1. Химическое равновесие. Уравнение изотермы химической реакции. Термодинамическая константа равновесия.

Даже в тех случаях, когда термодинамика разрешает, а кинетика позволяет самопроизвольно протекать химической реакции, последняя далеко не всегда доходит до конца, т. е. до полного расходования исходных веществ. Химики давно обратили внимание на то, что некоторые реакции не идут до конца и могут самопроизвольно проходить как в прямом, так и в обратном направлении. Например, при синтезе аммиака невозможно заставить полностью вступить в реакцию водород азот и при любых условиях часть его всегда остается не прореагировавшей:



Если через трубку, заполненную оксидом железа, пропускать водород, то в результате реакции



получают железо и пары воды. Реакция легко и быстро идет при температуре 500 – 600 °С, но часть водорода, разная при разных температурах, остается непрореагировавшей. Причем при заданной температуре отношение $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ после достижения определенного значения перестает зависеть от времени контакта газовой смеси с оксидом. Ни уменьшение скорости газового потока, ни увеличение слоя оксида не сказываются на отношении $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$. Более того, если трубку заполнить металлическим железом и при той же температуре пропускать над ним водяной пар, то часть воды остается непрореагировавшей, причем отношение $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ в парогазовой смеси, прошедшей через слой железа, оказывается таким же, как и при пропускании водорода над оксидом. Таким образом, реакция восстановления оксида железа водородом при одних и тех же условиях (T и P) может быть проведена как в прямом, так и в обратном направлении.

Реакции, которые при одной и той же температуре в зависимости от соотношения реагентов могут протекать как в прямом, так и в обратном направлении, называются обратимыми.

Большинство химических реакций являются обратимыми. Рассмотрим произвольную обратимую химическую реакцию



Если прямая и обратная реакции – реакции второго порядка и протекают в гомогенной системе, то уравнения скорости этих реакций соответственно имеют вид

$$v_1 = k_1 c(A)c(B);$$

$$v_2 = k_2 c(C)c(D).$$

С течением времени скорость прямой реакции уменьшается, обратной – увеличивается (рис. 3.1).

Состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакции равны:

$$k_1 c(A)c(B) = k_2 c(C)c(D),$$

называется *состоянием химического равновесия*.

Химическое равновесие – это термодинамическое равновесие в системе, в которой возможны прямые и обратные реакции. При наступлении химического равновесия число молекул веществ, составляющих химическую систему, перестает меняться и остается посто-

янным во времени при неизменных внешних условиях. При изменении внешних условий равновесие сдвигается в ту или иную сторону, т. е. оно динамично и подвижно. Бесконечно малое изменение внешних условий влечет за собой также бесконечно малое изменение состояния равновесия. Следовательно, химические реакции могут протекать как термодинамические равновесные процессы, и поэтому к ним применимы общие условия термодинамического равновесия.

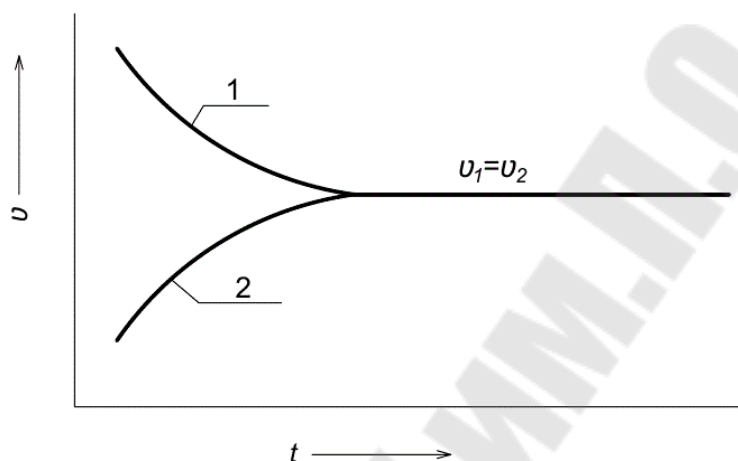


Рис. 3.1. Изменение скорости прямой (1) и обратной (2) реакции с течением времени

Если температура и давление постоянны, то свободная энергия равновесной системы имеет минимальное значение. При малых отклонениях системы от состояния равновесия она не изменяется, т. е. $\Delta G = 0$. Рассчитаем ΔG для реакции



$$dG = -SdT + VdP + \mu_D dn(D) + \mu_C dn(C) - \mu_A dn(A) - \mu_B dn(B), \quad (3.2)$$

где μ – химические потенциалы исходных веществ А, В и продуктов реакции С, D; n – число молей веществ.

Изменения количества вещества dn_i связаны стехиометрическими соотношениями $dn_i/v_i = d\xi$, где ξ – координата реакции или химическая переменная. Так как при самопроизвольном протекании реакции ее координата возрастает, т. е. $d\xi > 0$, то для исходных веществ стехиометрические коэффициенты отрицательны, поскольку они убывают в ходе процесса, и $dn_i < 0$, для продуктов реакции $dn_i > 0$ и $v_i > 0$. Тогда для реакции (3.1)

$$dn(A)/-v_a = dn(B)/-v_b = dn(C)/v_c = dn(D)/v_d = d\xi.$$

Химическая переменная характеризует только одну химическую реакцию. Если в системе протекают несколько реакций, то каждая их

них имеет свою химическую переменную. За один пробег реакции ξ изменяется от 0 до 1.

Подставим dn_i в (3.2):

$$dG = -SdT + VdP + (v_d\mu_D dn(D) + v_c\mu_C dn(C) - v_a\mu_A dn(A) - v_b\mu_B dn(B))d\xi.$$

Здесь изобарный потенциал является функцией трех переменных: p , T и ξ , а его частная производная по ξ

$$(\partial G / \partial \xi)_{p,T} = v_d\mu_D + v_c\mu_C - v_a\mu_A - v_b\mu_B.$$

Если масса системы очень велика и за один пробег реакции ее состав практически не меняется, то бесконечно малые значения dG и $d\xi$ можно заменить приращениями:

$$(\Delta G / \Delta \xi)_{p,T} = v_d\mu_D + v_c\mu_C - v_a\mu_A - v_b\mu_B.$$

Если $\Delta \xi = 1$, то при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ получим

$$\Delta G = v_d\mu_D + v_c\mu_C - v_a\mu_A - v_b\mu_B. \quad (3.3)$$

Подставим в (3.3) значения химических потенциалов участников реакции:

$$\begin{aligned} \Delta G &= v_d\mu_D^0 + v_c\mu_C^0 - v_a\mu_A^0 - v_b\mu_B^0 + RT \ln \frac{aC^{v_c} \cdot aD^{v_d}}{aA^{v_a} \cdot aB^{v_b}} = \\ &= \text{const} + RT \ln \prod_i a_i^{v_i}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

где $\prod_i a_i^{v_i}$ – обозначение дроби под логарифмом.

Очевидно, что константа в уравнении (3.4) численно равна изменению изобарно-изотермического потенциала при активности всех участников реакции, равной единице. Обозначим ее ΔG^0 , тогда выражение (3.4) можно записать так:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \prod_i a_i^{v_i}. \quad (3.5)$$

Уравнение (3.5) называется *уравнением изотермы химической реакции*, а ΔG и ΔG^0 – сродством и стандартным сродством соответственно. Знак при ΔG определяет направление процесса: если $\Delta G < 0$, то реакция должна идти в прямом направлении; если $\Delta G > 0$, – в обратном; если $\Delta G = 0$, то система находится в состоянии химического равновесия.

При равновесии уравнение изотермы приобретает вид

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{aC_{\text{равн}}^{\nu_c} \cdot aD_{\text{равн}}^{\nu_d}}{aA_{\text{равн}}^{\nu_a} \cdot aB_{\text{равн}}^{\nu_b}},$$

или

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a, \quad (3.6)$$

где K_a – термодинамическая константа равновесия, зависящая только от температуры.

Уравнение изотермы химической реакции, записанное в виде (3.6), используется для расчета констант равновесия различных процессов.

3.2. Связь между константами K_p , K_c и K_N

Для реальных газов константа равновесия обычно выражается через фугитивности:

$$\begin{aligned} K_f &= \frac{f(C_{\text{равн}})^{\nu_c} \cdot f(D_{\text{равн}})^{\nu_d}}{f(A_{\text{равн}})^{\nu_a} \cdot f(B_{\text{равн}})^{\nu_b}} = \\ &= \frac{p(C_{\text{равн}})^{\nu_c} \cdot p(D_{\text{равн}})^{\nu_d}}{p(A_{\text{равн}})^{\nu_a} \cdot p(B_{\text{равн}})^{\nu_b}} \cdot \frac{\gamma(C_{\text{равн}})^{\nu_c} \cdot \gamma(D_{\text{равн}})^{\nu_d}}{\gamma(A_{\text{равн}})^{\nu_a} \cdot \gamma(B_{\text{равн}})^{\nu_b}} = \\ &= K_p K_\gamma, \end{aligned} \quad (3.7)$$

где K_p – константа равновесия, выраженная через равновесные парциальные давления участников реакции; γ – коэффициент летучести.

В случае идеальных газов коэффициенты летучести для всех веществ равны единице и $K_f = K_p$. Для этой модели существует прямая связь между тремя константами равновесия: K_p , K_c и K_N (K_c – константа равновесия, выраженная через равновесные молярные концентрации всех участников реакции, K_N – константа равновесия, выраженная через равновесные молярные доли).

Согласно закону Дальтона парциальное давление i -го газа в смеси газов можно определить, зная молярную долю этого газа N_i в смеси и общее давление $p_{\text{общ}}$ смеси:

$$p_i = N_i p_{\text{общ}},$$

где молярная доля

$$N_i = n_i / \sum_i n_i,$$

а n_i – число молей i -го газа.

Тогда

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{N(C_{равн})^{v_c} p^{v_c} N(D_{равн})^{v_d} p^{v_d}}{N(A_{равн})^{v_a} p^{v_a} N(B_{равн})^{v_b} p^{v_b}} = \\ &= \frac{N(C_{равн})^{v_c} N(D_{равн})^{v_d}}{N(A_{равн})^{v_a} N(B_{равн})^{v_b}} p^{v_c+v_d-v_a-v_b} = K_N p^{\Delta v}, \end{aligned} \quad (3.8)$$

где Δv – разность между стехиометрическими коэффициентами газообразных конечных продуктов и газообразных исходных веществ.

Из уравнения состояния идеального газа $pV = nRT$ следует связь между парциальным давлением i -го компонента и его молярной концентрацией: $p_i = n_i RT / V = c_i RT$. Из этого равенства вытекает связь между константами K_p и K_c :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}. \quad (3.9)$$

Учитывая, что концентрация компонентов выражается в моль/л, а давление в относительных безразмерных величинах, численно равных давлению в атмосферах, в данное уравнение необходимо подставить значение газовой постоянной $R = 0,082 \text{ К}^{-1}$.

При расчете констант равновесия конденсированных систем равновесный состав выражают через активность или молярную долю. В константу равновесия входят активности или молярные доли тех веществ, концентрация которых меняется в ходе процесса. Для чистых твердых и жидких веществ $a = 1$ и $N = 1$. В предельно разбавленных растворах активности равны молярным долям и $K_a = K_N$. Числовые значения K_c и K_N для конденсированных систем различны:

$$K_c = K_N (1000c / M), \quad (3.10)$$

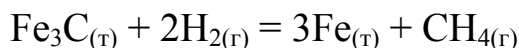
где ρ – плотность растворителя; M – его молекулярная масса.

3.3. Равновесие в гетерогенных системах

Системы, в состав которых входит больше, чем одна фаза, называются гетерогенными. Они могут содержать газовую фазу, а также конденсированные фазы – твердые или жидкие.

Для гетерогенных систем выражение закона действующих масс остается таким же, как и для гомогенных систем, но только парциальные давления (или концентрации) конденсированных фаз не входят в уравнение константы равновесия.

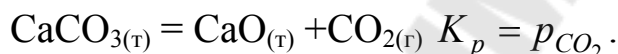
Так, для реакции



т.е. над смесью карбида железа и металлического железа, отношение парциального давления метана к квадрату парциального давления водорода при равновесии есть величина постоянная, зависящая только от температуры:

$$K_p = \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2}. \quad (3.11)$$

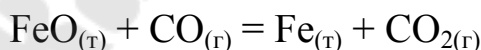
Для реакции, происходящей при обжиге аммиака:



Это означает, что каждой температуре соответствует строго определенное равновесное давление углекислого газа над смесью CaCO_3 и CaO . Это давление часто называют упругостью диссоциации соответствующего соединения.

Как и в случае гомогенных реакций, по значению константы равновесия для гетерогенных реакций можно рассчитать выход реакции.

Например, выход реакции восстановления FeO оксидом углерода (II), взятой при давлении в одну атмосферу:



определится следующим образом. При равновесии давление CO_2 будет x атм., а CO $(1-x)$ атм., откуда

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{x}{(1-x)}. \quad (3.12)$$

Следует отметить, что этот расчет носит несколько приближенный характер, так как при высоких температурах оксид железа FeO имеет хотя и небольшую, но измеримую растворимость в твердом железе.

Рассчитаем выход данной реакции при относительно низкой температуре 873 К.

Из таблицы стандартных величин для FeO, CO, Fe и CO₂ находим ΔH_{298}^0 : -63,7; -26,4; 0,0; 94,05 ккал/моль и ΔS_{298}^0 : 12,9; 47,3; 6,49 и 51,10 кал(моль·К). отсюда для реакции в предположении, что $\Delta C_p = 0$, найдем $\Delta G_T^0 = -3950 - T(-2,61)$. Отсюда для 600 °С (873 К)

$$\Delta G_T^0 = -3950 + 873 \cdot 2,61 = -1670 = -4,575 \cdot 873 \lg K_p \text{ и } K_p = 2,6.$$

Если исходное давление CO составляло одну атмосферу, то выход x , рассчитанный по уравнению $K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{x}{(1-x)}$ составляет около 0,72 или 72 %.

3.4. Зависимость константы равновесия от температуры

Изменение константы равновесия с изменением температуры можно найти, подставляя в уравнение Гиббса-Гельмгольца $\Delta G = \Delta H + T(\partial \Delta G / \partial T)_p$ значение $\frac{\Delta G^0}{T} = -R \ln K_p$ из уравнения изотермы:

$$d \ln K_p / dT = \Delta H^0 / (RT^2). \quad (3.13)$$

Это важное соотношение, дающее зависимость константы равновесия от температуры, называемое *уравнением изобары*, было выведено Вант-Гоффом.

Если константа равновесия выражена через концентрации, то справедливо соотношение

$$d \ln K_c / dT = \Delta U^0 / (RT^2). \quad (3.14)$$

называющееся *уравнением изохоры химической реакции*. Из уравнений (3.13) и (3.14) следует, что соединения, образующиеся с поглощением тепла, становятся более устойчивыми при высоких температурах, а экзотермические соединения более прочны при низких.

Проанализируем уравнение изобары:

- 1) если $\Delta H^0 > 0$ (эндотермический процесс), то константа равновесия увеличивается с ростом температуры;
- 2) если $\Delta H^0 < 0$ (экзотермический процесс), то константа равновесия уменьшается с ростом температуры;
- 3) если $\Delta H^0 = 0$, то константа равновесия не зависит от температуры.

Интегрируя уравнение изобары Вант-Гоффа, можно получить отношение между константами равновесия при двух различных температурах:

$$\ln \frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} dT. \quad (3.15)$$

Если ΔH_T^0 практически постоянно в рассматриваемом температурном интервале, то можно записать

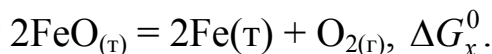
$$\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{1}{2,303} \frac{\Delta H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (3.16)$$

Это уравнение позволяет рассчитать константу равновесия при заданной температуре T_2 , если известны константа равновесия при температуре T_1 и значение ΔH реакции. При больших интервалах температур величину ΔH надо выразить как функцию температуры. Для этого надо знать зависимость от температуры всех веществ, участвующих в реакции.

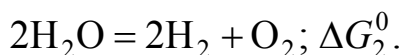
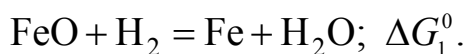
3.5. Расчет констант равновесий методом комбинирования реакций

Все методы расчета констант равновесий начинаются с вычисления стандартного приращения энергии Гиббса при химической реакции, а затем – константы равновесия по формуле $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$.

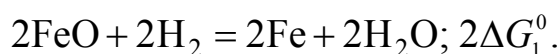
Так как энергия Гиббса – есть функция состояния, то ее изменение в процессе реакции не зависит от промежуточных стадий реакции, а определяется только природой и состоянием начальных и конечных веществ. Поэтому при расчете ΔG^0 можно поступать так же, как и при вычислении ΔH^0 по закону Гесса. Пусть, например, требуется определить K_p реакции



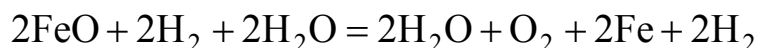
Давление O_2 над FeO при такой реакции ничтожно мало и точно измерить его не представляется возможным. Поэтому подбирают реакции с известными значениями ΔG^0 так, чтобы можно было определить ΔG_x^0 .



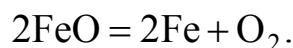
Запишем первую реакцию следующим образом:



Складывая уравнения реакций, получаем:



или



Следовательно, $\Delta G_x^0 = 2\Delta G_1^0 + \Delta G_2^0$.

Подобным образом можно комбинировать и K_p . Для приведенного выше случая:

$$\Delta G_x^0 = -RT \ln K_{px}; \Delta G_1^0 = -RT \ln K_{p1}; \Delta G_2^0 = -RT \ln K_{p2}.$$

Соответственно:

$$-RT \ln K_{px} = -2RT \ln K_{p1} - RT \ln K_{p2} \text{ или } K_{px} = K_{p1}^2 \cdot K_{p2}.$$

3.6. Расчет констант равновесия по методу Темкина-Шварцмана

М.И. Темкин и Л.А. Шварцман предложили метод расчета констант равновесия с использованием специальных вспомогательных таблиц при любой температуре, если известны величины ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 , а также зависимость теплоемкостей от температуры. Для любой температуры

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 = -RT \ln K_p.$$

Так как

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \text{ и } \Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT,$$

то

$$-R \ln K_p = \frac{\Delta G_T^0}{T} = \frac{\Delta H_{298}^0}{T} - \Delta S_{298}^0 + \frac{1}{T} \int_{298}^T \Delta C_p dT - \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT.$$

Обозначив $1/T$ через ν и $\int_{298}^T \Delta C_p dT$ через u , найдем по формуле для интегрирования по частям, что разность двух интегралов в правой части последнего уравнения равна

$$- \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T^2},$$

т.е.

$$-R \ln K_p = \frac{\Delta G_T^0}{T} = \frac{\Delta H_{298}^0}{T} - \Delta S_{298}^0 - \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T^2}.$$

Последний член правой части уравнения представляет собой поправку к приближенным расчетам, в которых принимается $\Delta C_p = 0$.

Пусть величина ΔC_p может быть выражена степенным рядом

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2,$$

где a_0, a_1, a_2 – коэффициенты в степенных уравнениях зависимости теплоемкости от температуры типа $C = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$

Тогда двойной интеграл разобьется на сумму

$$\begin{aligned} \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T^2} &= \Delta a \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right) + \Delta b \left(\frac{T}{2} + \frac{298^2}{2T} - 298 \right) + \\ &+ \Delta c \left(\frac{T^2}{6} + \frac{298^3}{3T} - \frac{298^2}{2} \right) + \dots \end{aligned}$$

Очевидно, значения, стоящие в скобках, являются функциями только температуры. Эти значения вычислены во вспомогательной таблице (см. справочник физико-химических величин) через каждые 50 °С от 0 до 200 °С. Выражения в первой скобке обозначаются в этой таблице как M_0 , во второй – M_1 и в третьей – M_2 . В качестве примера вычислим величину K_p для реакции синтеза аммиака $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ при температуре 673 °К.

Для этой реакции

$$\Delta G_{298}^0 = -7952 \text{ кал}, \Delta H_{298}^0 = -22080 \text{ кал}, \Delta S_{298}^0 = -47,38 \text{ кал/К}$$

$$\Delta a = \sum_i \nu_i a(\text{продуктов}) - \sum_i \nu_i a(\text{реагентов}) = -9,92;$$

$$\Delta b = \sum_i \nu_i b(\text{продуктов}) - \sum_i \nu_i b(\text{реагентов}) = -2,3 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c = \sum_i \nu_i c(\text{продуктов}) - \sum_i \nu_i c(\text{реагентов}) = 1 \cdot 10^{-5}.$$

При $T = 673 \text{ K}$ $M_0 = 0,2573$, $M_1 = 104,4$ и $M_2 = 4420$ (данные взяты из вспомогательной таблицы), откуда $\lg K_p = -3,7$ (в согласии с экспериментальной величиной).

Впоследствии вспомогательные таблицы были расширены Л.П. Владимировым до $2000 \text{ }^\circ\text{C}$, а интервал температур сокращен до $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.7. Влияние изменения внешних условий на равновесие

Ле Шателье в 1884 г. сформулировал общий принцип, качественно отражающий влияние изменения различных факторов на положение равновесия, – *принцип смещения равновесий*, называемый иначе *принципом Ле Шателье*. Суть принципа состоит в том, что система, находящаяся в равновесии, реагирует на внешнее воздействие таким образом, чтобы уменьшить это воздействие. Более полная формулировка принципа Ле Шателье следующая:

если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-нибудь из условий, определяющих положение равновесия (температуру, давление), то в системе усилится то из направлений процесса, течение которого ослабляет влияние произведенного воздействия и положение равновесия сместится в том же направлении.

Равновесие всегда отвечает равенству скоростей прямого и обратного процессов, а смещение равновесия происходит тогда, когда произведенное воздействие неодинаково влияет на скорости прямого и обратного процессов. Нарушение равенства скоростей приводит к смещению равновесия и переходу системы в новое состояние равновесия, при котором скорости прямой и обратной реакции опять станут одинаковыми между собой, но будут отличаться от первоначальных.

Таким образом, если в реакции



наступил момент, когда скорости прямой и обратной реакции равны между собой ($\nu_1 = \nu_2$), это значит, что наступило равновесие. Воздействуя на систему извне, можно изменить соотношение скоростей реакции, так что ($\nu_1 \neq \nu_2$). тогда в системе произойдет смещение равновесия до нового равновесного состояния



при котором скорости обеих реакций опять станут равны между собой: ($v'_1 = v'_2$), хотя ($v_1 \neq v'_1$) и ($v_2 \neq v'_2$).

В качестве примера рассмотрим сначала качественное смещение равновесия в системе, возникающей при повышении температуры реакции



Реакция образования аммиака сопровождается выделением теплоты (экзотермическая реакция). Тогда очевидно, что обратная реакция протекает с поглощением теплоты (эндотермическая реакция). Если повысить температуру системы, находящейся в равновесии, подводя к ней теплоту извне, то такое воздействие вызовет усиление того из направлений реакции, которое сопровождается поглощением теплоты, т. е. диссоциацию аммиака. Это смещение равновесия ослабит влияние оказанного внешнего воздействия.

В общей форме влияние изменения температуры можно выразить следующим образом: *повышение температуры всегда усиливает эндотермическую реакцию процесса; понижение температуры способствует усилению экзотермической реакции процесса.*

Рассмотрим влияние изменения давления. В реакции из 1 моль азота и 3 моль водорода получается 2 моль аммиака, т. е. течение реакции в прямом направлении сопровождается уменьшением объема в два раза (из четырех объемов получается два). Следовательно, обратная реакция сопровождается таким же увеличением объема. Повышение давления при постоянной температуре и постоянных количествах реагирующих веществ можно осуществить, только уменьшая ее объем. Такое воздействие вызывает ускорение в системе того процесса, который сопровождается уменьшением объема, т. е. в данном случае образование аммиака. Понижение давления должно, наоборот, способствовать диссоциации аммиака.

В общем виде влияние изменения давления на положение равновесия можно выразить следующим образом: *повышение давления благоприятствует образованию веществ, занимающих в данных условиях меньший объем, т.е. усиливает ту из реакций процесса, которая сопровождается уменьшением объема; понижение давления усиливает реакцию, сопровождаемую увеличением объема.*

Заметные изменения объема связаны, естественно, с реакциями, включающими газы. В процессах, происходящих в конденсированных фазах, где ни один из компонентов реакции не на-

ходится в газообразном состоянии, значительных изменений объема происходить не может. Поэтому в таких процессах изменением давления не удастся достичь значительных смещений равновесия.

На смещение равновесия могут воздействовать кроме температуры и давления и другие факторы. Если равновесие системы зависит от внешних электрических, магнитных полей или поля тяготения, то при изменении их усиливается то из направлений процесса, которое уменьшает влияние произведенного воздействия. Точно так же влияет и введение дополнительных количеств одного из компонентов реакции.

В общем виде влияние изменения концентрации веществ, участвующих в реакции, на положение равновесия можно выразить следующим образом: *увеличение концентрации любого из веществ, участвующих в процессе, усилит ту реакцию, в результате которой это вещество расходуется; понижение концентрации усиливает реакцию, в результате которой это вещество образуется.*

ТЕМА 4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Кинетикой химических реакций называется учение о скоростях реакций. В кинетике рассматриваются факторы, определяющие скорости реакций, а также промежуточные состояния, при помощи которых достигается конечный результат. Кинетика химических реакций приобрела общее значение, так как её законы оказались применимы для многих других процессов вплоть до ядерных реакций и процессов, протекающих в недрах звезд.

Химическая кинетика, изучающая реакции в движении, может быть противопоставлена термодинамике, которая ограничивается лишь рассмотрением статики химических реакций – равновесий. Термодинамика в принципе при наличии некоторых исходных данных может предсказывать эти равновесные состояния. Однако между величиной изменения свободной энергии при реакции и ее скоростью не существует прямой связи. Так, реакция образования воды из H_2 и O_2 идет с меньшей скоростью, чем реакция между ионами H^+ и OH^- , хотя первая сопровождается значительно большей убылью свободной энергии. Таким образом, вопросы о том, в течение какого времени и каким путем совершаются те или иные процессы, находятся вне рамок термодинамики и время не входит в термодинамические уравнения.

Между тем на практике требуются знания закономерностей, определяющих протекание химических процессов во времени. Это необходимо для разработки методов интенсификации процессов в промышленных агрегатах, а также способов их автоматизации. Так, установление временного закона, описывающего протекание реакции обезуглероживания стали, необходимо для создания автоматического управления конверторами и мартеновскими печами и открывает возможность оптимизации их работы.

Знание кинетических характеристик реакций и процессов необходимо для расчета аппаратуры металлургической промышленности. Большое практическое значение для интенсификации многих процессов имеет изучение кинетики горения различных видов топлива.

4.1. Понятие скорости химической реакции. Факторы, влияющие на скорость реакции

Реакция называется гомогенной, если все реагирующие вещества находятся в одной фазе, например, реакции между газами, жидкостями. В таком случае реакционным пространством является весь объем системы, в котором протекает реакция.

Реакция называется гетерогенной, если реагирующие вещества находятся в разных фазах. Гетерогенная реакция протекает на поверхности раздела фаз.

Скорость химической реакции равна числу актов взаимодействия в единицу времени в единице объема для реакций, протекающих в гомогенной системе (для гомогенных реакций), или на единице поверхности раздела фаз для реакций, протекающих в гетерогенной системе (для гетерогенных реакций).

Скорость гомогенной реакции количественно можно характеризовать изменением концентрации (обычно молярной) любого участника реакции в единицу времени (как правило, выражаемого в секундах).

Средняя скорость реакции v_{cp} в интервале времени от t_1 до t_2 определяется соотношением

$$v_{cp} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}, \quad (4.1)$$

где c_1 и c_2 — молярная концентрация любого участника реакции в моменты времени t_1 и t_2 соответственно. Знак «-» перед дробью отно-

сится к концентрации исходных веществ, $\Delta c < 0$, знак « + » – к концентрации продуктов реакции, $\Delta c > 0$.

Мгновенная скорость — это скорость реакции в данный момент времени t . Она определяется производной от концентрации по времени:

$$v_t = \pm \frac{dc}{dt} \quad (4.2)$$

и равна тангенсу угла наклона кривой $c = f(t)$ в данной точке (рис. 4.1):

$$\frac{dc}{dt} = \operatorname{tg} \alpha.$$

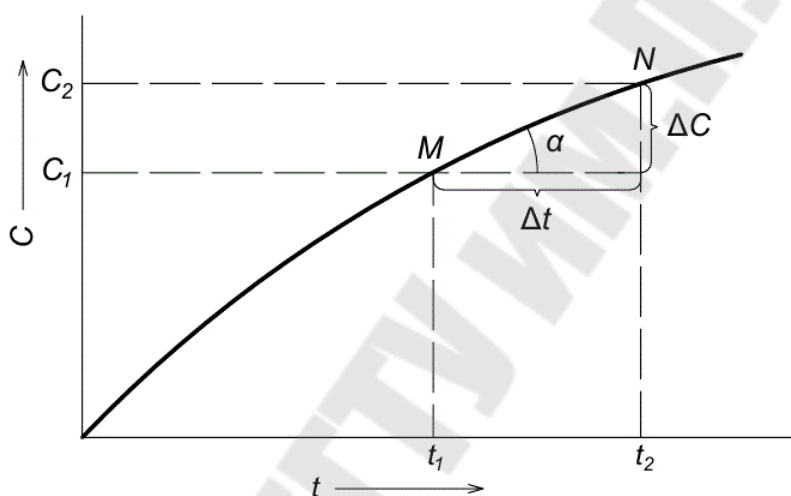


Рис. 4.1. Изменение концентрации продукта реакции во времени ($\Delta c = (c_2 - c_1) > 0$)

Все вещества в уравнении реакции связаны стехиометрическими коэффициентами, поэтому для реакции в общем виде $aA + bB = cC + dD$ получаем

$$-\frac{1}{a} \frac{dc(A)}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc(B)}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dc(C)}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dc(D)}{dt}.$$

Основные факторы, влияющие на скорость химической реакции:

- природа реагирующих веществ,
- их концентрация,
- давление (если в реакции участвуют газы),
- температура,
- катализатор,
- площадь поверхности раздела фаз (гетерогенные реакции).

4.2. Влияние концентраций реагирующих веществ на скорость реакции. Элементарные и сложные реакции. Закон действующих масс

Элементарные, или простые, реакции — это реакции, протекающие в одну стадию. Большинство химических реакций представляют собой *сложные процессы*, протекающие в несколько стадий, т. е. состоящие из нескольких элементарных процессов.

Для элементарных реакций справедлив *закон действующих масс*:

скорость элементарной химической реакции при данной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях с показателями, равными стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Закон открыт К. М. Гульдбергом и П. Вааге в 1864—1867 гг.

Для реакции в общем виде $aA + bB \dots \rightarrow$ продукты ее скорость, согласно закону действующих масс, выражается соотношением

$$v = kc^a(A) \cdot c^b(B), \quad (4.3)$$

где $c(A)$ и $c(B)$ — молярные концентрации реагирующих веществ А и В; k — константа скорости данной реакции, равная v , если $c(A) = 1$ и $c(B) = 1$, и зависящая от природы реагирующих веществ, температуры, катализатора, площади поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций).

Выражение зависимости скорости реакции от концентрации называют *кинетическим уравнением*.

Кинетические уравнения простых гомогенных реакций приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1.

Молекулярность, порядок и кинетические уравнения элементарных гомогенных реакций

Уравнение реакции	Молекулярность реакции	Кинетическое уравнение	Общий порядок реакции
$A \rightarrow$ продукты	Мономолекулярная	$v = k c(A)$	1
$2A \rightarrow$ продукты	Бимолекулярные	$v = k c^2(A)$	2
$A + B \rightarrow$ продукты		$v = k c(A) c(B)$	2
$A+B+C \rightarrow$ продукты	Тримолекулярные	$v = k c(A) c(B) c(C)$	3
$2A + B \rightarrow$ продукты		$v = k c^2(A) c(B)$	3

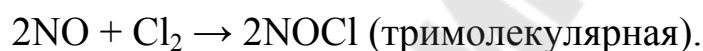
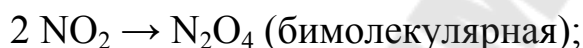
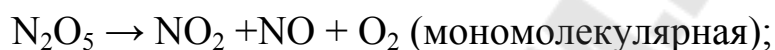
A + 2B → продукты		$v = k c(A) c^2(B)$	3
3A → продукты		$v = k c^3(A)$	3

4.3 Молекулярность и кинетический порядок реакции

Понятие «молекулярность реакции» применимо только к простым реакциям. *Молекулярность реакции* характеризует число частиц, участвующих в элементарном взаимодействии.

Различают моно-, би- и тримолекулярные реакции, в которых участвуют соответственно одна, две и три частицы (см. табл. 4.1). Вероятность одновременного столкновения трех частиц мала. Элементарный процесс взаимодействия более чем трех частиц неизвестен.

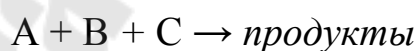
Примеры элементарных реакций:



Молекулярность простых реакций совпадает с общим кинетическим порядком реакции (табл. 4.1).

Порядок реакции определяет характер зависимости скорости от концентрации.

Общий (суммарный) кинетический порядок реакции – сумма показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ в уравнении скорости реакции, определенном экспериментально. Так, если для реакции



кинетическое уравнение, определенное экспериментально, имеет вид

$$v = -\frac{dc(A)}{dt} = kc^{n_1}(A) \cdot c^{n_2}(B) \cdot c^{n_3}(C), \quad (4.4)$$

то $n_1 + n_2 + n_3 = n$ — общий кинетический порядок реакции; n_1, n_2, n_3 — *порядок реакции по отношению к веществам А, В, С*; n_1, n_2, n_3 могут быть целыми или дробными числами. Реакции, скорость которых постоянна и не зависит от концентрации реагирующих веществ, имеют *нулевой порядок*.

Для элементарных процессов n_1, n_2, n_3 совпадают со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции. Если уравнение реакции не определяет ее механизм, порядок реакции не зависит от стехиометрических коэффициентов.

В химической кинетике принято классифицировать реакции по величине общего порядка реакции. Рассмотрим зависимость концентрации реагирующих веществ от времени для необратимых (односторонних) реакций нулевого, первого и второго порядков.

4.3.1 Реакции нулевого порядка

Для реакций нулевого порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$v = k_0 \quad (4.5)$$

Скорость реакции нулевого порядка постоянна во времени и не зависит от концентраций реагирующих веществ; это характерно для многих гетерогенных реакций в том случае, когда скорость диффузии реагентов к поверхности меньше скорости их химического превращения.

4.3.2. Реакции первого порядка

Рассмотрим зависимость от времени концентрации исходного вещества А для случая реакции первого порядка $A \rightarrow B$. Реакции первого порядка характеризуются кинетическим уравнением вида (4.6). Подставим в него выражение (4.2):

$$v = k_1 C_A \quad (4.6)$$

$$v = k_1 C_A = -\frac{dC}{dt} \quad (4.7)$$

После интегрирования выражения (4.7) получаем:

$$\ln C = -kt + g \quad (4.8)$$

Константу интегрирования g определим из начальных условий: в момент времени $t = 0$ концентрация C равна начальной концентрации C_0 . Отсюда следует, что $g = \ln C_0$. Получаем:

$$\ln C = \ln C_0 - k_1 t \quad (4.9)$$

Т.о., логарифм концентрации для реакции первого порядка линейно зависит от времени (рис. 4.2) и константа скорости численно равна тангенсу угла наклона прямой к оси времени.

$$k_1 = -tg\alpha \quad (4.10)$$

Из уравнения (4.9) легко получить выражение для константы скорости односторонней реакции первого порядка:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C}{C_0} \quad (4.11)$$

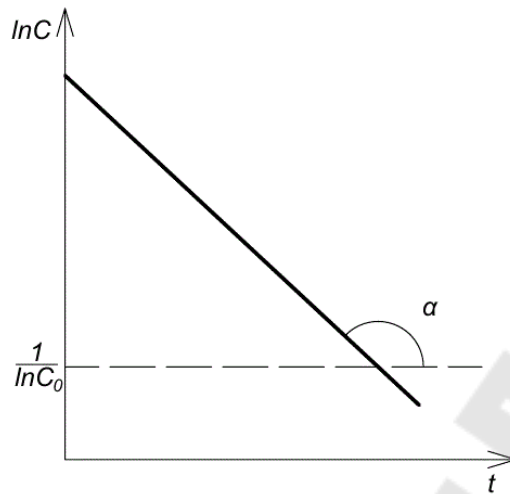


Рис. 4.2. Зависимость логарифма концентрации от времени для реакции первого порядка

Еще одной кинетической характеристикой реакции является *период полупревращения* $t_{1/2}$ – время, за которое концентрация исходного вещества уменьшается вдвое по сравнению с исходной. Выразим $t_{1/2}$ для реакции первого порядка, учитывая, что $C = \frac{1}{2}C_0$:

$$\ln\left(\frac{1}{2}C_0\right) = \ln C_0 - k_1 t \quad (4.12)$$

Отсюда

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (4.13)$$

Как видно из полученного выражения, период полупревращения реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации исходного вещества.

4.3.3. Реакции второго порядка

Для реакций второго порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$v = k_2 C_A^2 \quad (4.14)$$

либо

$$v = k_2 C_A C_B \quad (4.15)$$

Рассмотрим простейший случай, когда кинетическое уравнение имеет вид (4.14) или, что то же самое, в уравнении вида (4.15) кон-

центрации исходных веществ одинаковы; уравнение (4.14) в этом случае можно переписать следующим образом:

$$v = k_2 C^2 = -\frac{dC}{dt} \quad (4.16)$$

После разделения переменных и интегрирования получаем:

$$\frac{1}{C} = k_2 t + g \quad (4.17)$$

Постоянную интегрирования g , как и в предыдущем случае, определим из начальных условий. Получим:

$$\frac{1}{C} = k_2 t + \frac{1}{C_0} \quad (4.18)$$

Т.о., для реакций второго порядка, имеющих кинетическое уравнение вида (4.14), характерна линейная зависимость обратной концентрации от времени (рис. 4.3) и константа скорости равна тангенсу угла наклона прямой к оси времени:

$$k_2 = \operatorname{tg} \alpha \quad (4.19)$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) \quad (4.20)$$

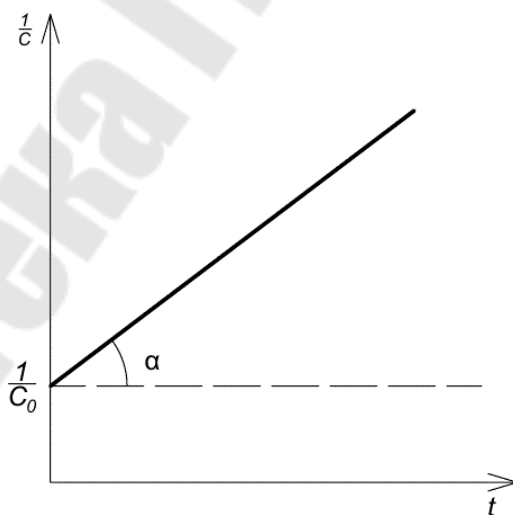


Рис. 4.3. Зависимость обратной концентрации от времени для реакций второго порядка

Если начальные концентрации реагирующих веществ $C_{0,A}$ и $C_{0,B}$ различны, то константу скорости реакции находят интегрированием

уравнения (4.21), в котором C_A и C_B – концентрации реагирующих веществ в момент времени t от начала реакции:

$$v = -\frac{dC}{dt} = k_2 C_A C_B \quad (4.21)$$

В этом случае для константы скорости получаем выражение

$$k_2 = \frac{1}{t(C_{0,A} - C_{0,B})} \ln \frac{C_{0,B} C_A}{C_{0,A} C_B} \quad (4.22)$$

Порядок химической реакции есть формально-кинетическое понятие, *физический смысл* которого для элементарных (одностадийных) реакций заключается в следующем: *порядок реакции равен числу одновременно изменяющихся концентраций*. В случае элементарных реакций порядок реакции может быть равен сумме коэффициентов в стехиометрическом уравнении реакции; однако в общем случае порядок реакции определяется только из экспериментальных данных и зависит от условий проведения реакции.

Рассмотрим в качестве примера элементарную реакцию гидролиза этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата):



Если проводить эту реакцию при близких концентрациях этилацетата и воды, то общий порядок реакции равен двум и кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$v = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

При проведении этой же реакции в условиях большого избытка одного из реагентов (воды или этилацетата) концентрация вещества, находящегося в избытке, практически не изменяется и может быть включена в константу скорости; кинетическое уравнение для двух возможных случаев принимает следующий вид:

1) Избыток воды:

$$v = k'[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$$

$$k = k'[\text{H}_2\text{O}]$$

2) Избыток этилацетата:

$$v = k''[\text{H}_2\text{O}]$$

$$k'' = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$$

В этих случаях мы имеем дело с так называемой *реакцией псевдопервого порядка*. Проведение реакции при большом избытке одного из исходных веществ используется для определения частных порядков реакции.

4.3.4. Методы определения порядка реакции

Проведение реакции в условиях, когда концентрация одного из реагентов много меньше концентрации другого (других) и скорость реакции зависит от концентрации только этого реагента, используется для определения частных порядков реакции – это так называемый метод избыточных концентраций или *метод изолирования Оствальда*. Порядок реакции по данному веществу определяется одним из перечисленных ниже методов.

Графический метод заключается в построении графика зависимости концентрации реагента от времени в различных координатах. Для различных частных порядков эти зависимости имеют следующий вид:

Порядок реакции	Зависимость концентрации от времени
1	$\ln C = \ln C_0 - kt$
2	$\frac{1}{C} = kt + \frac{1}{C_0}$
3	$\frac{1}{C^2} = kt + \frac{1}{C_0^2}$

Если построить графики этих зависимостей на основании опытных данных, то лишь одна из них будет являться прямой линией. Если, например, график, построенный по опытным данным, оказался прямолинейным в координатах $\ln C = f(t)$, то частный порядок реакции по данному веществу равен единице.

Метод подбора кинетического уравнения заключается в подстановке экспериментальных данных изучения зависимости концентрации вещества от времени в кинетические уравнения различных порядков.

Порядок реакции	Выражение для константы скорости
1	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$
2	$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C} \right) = \frac{1}{t} \frac{C_0 - C}{C_0 C}$
3	$k = \frac{1}{t} \frac{C_0^2 - C^2}{2C_0^2 C^2}$

Подставляя в приведённые в таблице уравнения значения концентрации реагента в разные моменты времени, вычисляют значения константы скорости. Частный порядок реакции по данному веществу равен порядку того кинетического уравнения, для которого величина константы скорости остаётся постоянной во времени.

Метод определения времени полупревращения заключается в определении $t_{1/2}$ для нескольких начальных концентраций. Как видно из приведённых в таблице уравнений, для реакции первого порядка время полупревращения не зависит от C_0 , для реакции второго порядка – обратно пропорционально C_0 , и для реакции третьего порядка – обратно пропорционально квадрату начальной концентрации.

Порядок реакции	Выражение для периода полупревращения
1	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$t_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{C_0}$
3	$t_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{3}{2C_0^2}$

По характеру зависимости $t_{1/2}$ от C_0 нетрудно сделать вывод о порядке реакции по данному веществу. Данный метод, в отличие от описанных выше, применим и для определения дробных порядков.

4.4. Влияние температуры и природы реагирующих веществ на скорость химической реакции. Правило Вант-Гоффа

Зависимость скорости реакции от температуры приближенно определяется эмпирическим *правилом Вант-Гоффа*: при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость большинства реакций увеличивается в 2 – 4 раза:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{(t_2 - t_1)/10}, \quad (4.23)$$

где v_{t_2} и v_{t_1} – скорость реакции соответственно при температурах t_2 и t_1 ($t_2 > t_1$); γ – температурный коэффициент скорости реакции:

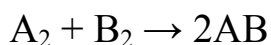
$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} = \frac{v_{t+10}}{v_t} = 2 \div 4.$$

С помощью правила Вант-Гоффа возможно лишь примерно оценить влияние температуры на скорость реакции. Более точное описание зависимости скорости реакции от температуры осуществимо в рамках теории активации Аррениуса.

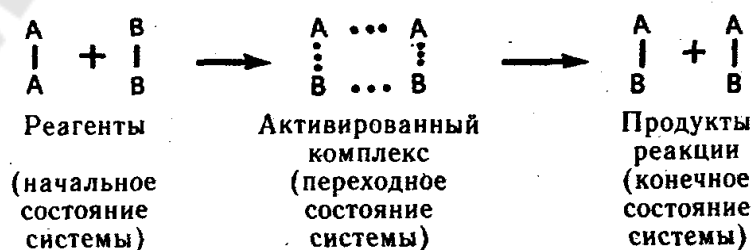
4.5. Теория активации Аррениуса. Энергия активации

Химическая реакция может происходить только при столкновении активных частиц. *Активными* называются частицы, которые обладают определенной, характерной для данной реакции энергией, необходимой для преодоления сил отталкивания, возникающих между электронными оболочками частиц.

Активные частицы при столкновении могут образовать промежуточную неустойчивую группировку, находящуюся в состоянии перераспределения связей, называемую *активированным комплексом*, при дальнейшем превращении которого образуются продукты реакции. Так, механизм реакции



через образование активированного комплекса можно изобразить следующей схемой:



Влияние температуры на скорость химической реакции в теории активации выражается следующим уравнением для константы скорости реакции (уравнением Аррениуса):

$$k = Ae^{-E_a/RT}, \quad (4.24)$$

где A – постоянный множитель, не зависящий от температуры и концентрации; R – универсальная газовая постоянная; E_a – энергия активации; e – основание натурального логарифма.

Энергия активации равна разности между средней энергией реагирующих частиц и энергией активированного комплекса. Энергия активации является характеристикой каждой реакции и определяет влияние на скорость химической реакции природы реагирующих веществ. Для большинства химических реакций энергия активации меньше энергии диссоциации наименее прочной связи в молекулах реагирующих веществ.

На рис. 4.4 дана энергетическая диаграмма хода экзотермической реакции $A + B = C + D$. Энергия активации обратной реакции $C + D = A + B$ E'_a больше энергии активации прямой реакции E_a , на величину, равную абсолютному значению теплового эффекта реакции ΔH , т. е. $E'_a = E_a + |\Delta H|$. Активированный комплекс одинаков как для прямой, так и для обратной реакции.

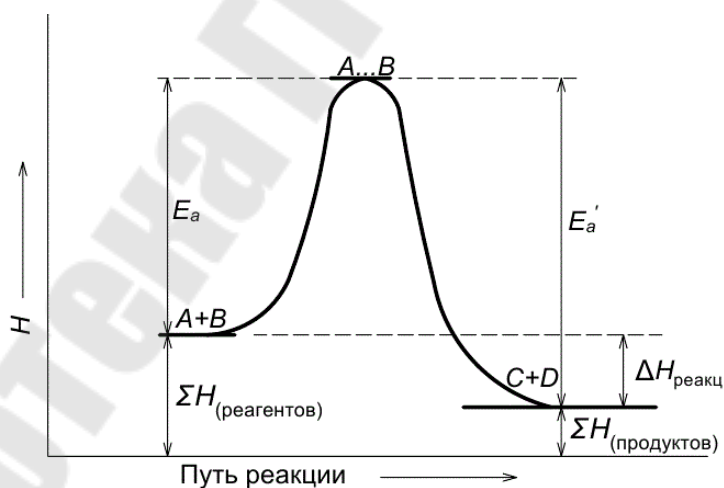


Рис. 4.4. Энергетическая схема хода реакции $A + B = C + D$

С ростом температуры резко возрастает число активных молекул и, следовательно, скорость химической реакции. На рис. 4.5 $\Delta N / N$ – доля общего числа молекул N , обладающих энергией в интервале от E до $E + \Delta E$; E_a – энергия активированного комплекса.

Площади заштрихованных участков выражают доли активных молекул, энергия которых выше E_a , при температурах T_1 и T_2 .

Из уравнения 4.24 следует: к значительному возрастанию скорости реакции приводит даже небольшое снижение энергии активации; влияние температуры на скорость, как правило, тем сильнее, чем больше E_a , реакции; реакции с высокими E_a , при низких температурах протекают с малыми скоростями, однако влияние температуры на скорость таких реакций обычно более значительное (γ – больше).

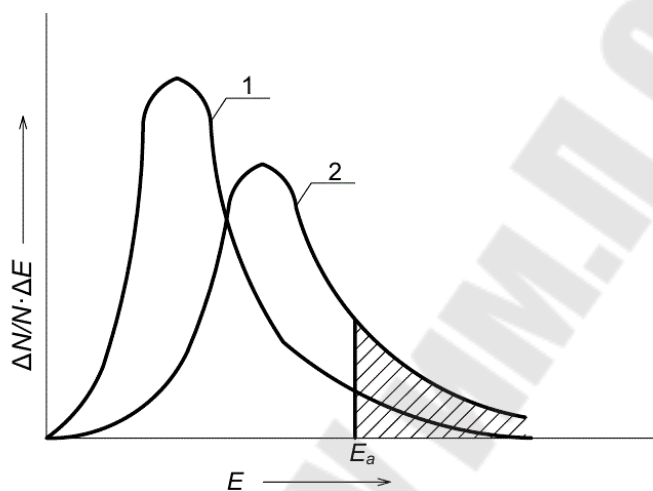


Рис. 4.5. Распределение молекул газа по кинетической энергии E при разных температурах ($T_2 > T_1$): 1 – T_1 ; 2 – T_2

4.6. Катализ

Катализом называется явление изменения скорости химической реакции в присутствии особых веществ – катализаторов в результате изменения пути протекания реакции. *Катализаторы* – это вещества, которые изменяют скорость химической реакции вследствие многократного участия в промежуточном химическом взаимодействии с реагентами реакции, но после каждого цикла промежуточного взаимодействия восстанавливают свой химический состав.

Положительные катализаторы ускоряют реакцию, *отрицательные катализаторы*, или *ингибиторы*, замедляют реакцию.

Ускоряющее действие катализатора, как правило, заключается в уменьшении энергии активации катализируемой реакции (рис. 4.6). Каждый из промежуточных процессов с участием катализатора протекает с меньшей энергией активации, чем некатализируемая реакция.

Различают два типа катализа: *гомогенный* – катализатор и реагирующие вещества образуют одну фазу; *гетерогенный* – катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах.

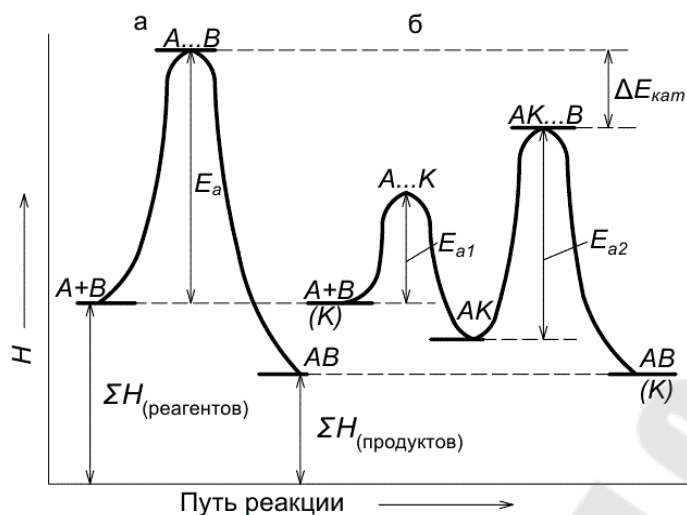
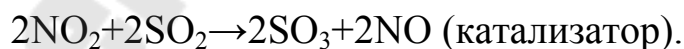


Рис.4.6. Энергетическая диаграмма хода реакции $A + B \rightarrow AB$ без катализатора (а) и в присутствии катализатора (б):

E_a – энергия активации некатализуемой реакции; E_{a1} и E_{a2} – энергия активации катализуемой реакции; АК – промежуточное реакционноспособное соединение катализатора К с одним из реагентов; А...К, АК...В – активированные комплексы катализуемой реакции; А...В – активированный комплекс некатализуемой реакции; $\Delta E_{\text{кат}}$ – снижение энергии активации под влиянием катализатора

В случае гетерогенного катализа образование промежуточного реакционноспособного соединения происходит на поверхности катализатора в результате адсорбции на ней одного или нескольких участников реакции. Активность катализатора зависит от площади и свойств его поверхности. Чем больше поверхность, тем эффективнее адсорбция и соответственно катализ.

Примером гомогенного катализа является нитрозный способ получения серной кислоты:



По механизму гетерогенного катализа протекают реакции синтеза аммиака при получении азотной кислоты, окисления диоксида серы в триоксид при контактном способе получения серной кислоты и т. д.

4.7. Кинетика гетерогенных реакций

Гетерогенными называются реакции, происходящие между веществами, находящимися в различных соприкасающихся фазах. Такие реакции чрезвычайно распространены в природе и технике.

Все химические реакции, происходящие при производстве металлов и сплавов, а также при их термической и механической обработке, являются гетерогенными. Можно привести много примеров гетерогенных реакций, имеющих значение в металлургическом производстве:

- 1) горение твердого и жидкого топлива;
- 2) восстановление твердых оксидов газами или углеродом;
- 3) распределение веществ между жидкими фазами (металл-шлак, металл-штейн);
- 4) процессы растворения и выделения газов из металла и шлака;
- 5) процессы растворения твердых тел в жидкостях (например, футеровки сталеплавильных печей в шлаках);
- 6) кристаллизация жидкостей (например, затвердевание стальных слитков);
- 7) превращение в твердых металлах и сплавах.

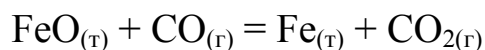
Отличительными особенностями всех гетерогенных процессов являются их сложность и многостадийность. Обычно гетерогенная реакция состоит, по меньшей мере, из трех стадий.

Первая стадия заключается в переносе реагирующих веществ к поверхности раздела фаз – реакционной зоне.

Второй стадией является собственно гетерогенная химическая реакция (например, окисление фосфора, растворенного в жидкой стали, продуваемым через нее кислородом, или восстановление оксидов металлов водородом).

Третья стадия заключается в отводе продуктов реакции из реакционной зоны. Так как скорости процессов во всех стадиях пропорциональны величине поверхности, то скорости гетерогенных реакций должны зависеть от отношений между величинами поверхности раздела фаз и объема. Стадией, определяющей скорость (контролируемый процесс), является наиболее медленная. Процессы переноса реагирующих веществ, осуществляющиеся на первой и третьей стадиях, называются *массопередачей*.

В процессах массопередачи различают внешнюю и внутреннюю массопередачу. В качестве примера процесса, в котором в зависимости от условий скорость может определяться либо внешней, либо внутренней массопередачей, рассмотрим восстановление оксида железа (II). При обычных для верхних горизонтов доменной печи температурах собственно химическое превращение



происходит со скоростью, значительно большей, чем массопередача, и поэтому эта стадия не лимитирует протекание всего процесса. Массопередача осуществляется как благодаря диффузии в газовом потоке, так и в массе частично восстановленной руды. Первый процесс называется внешней массопередачей, а второй – внутренней.

Внутренняя диффузия представляет собой ряд параллельных процессов. Одним из них является обычная диффузия газов по капиллярам сравнительно большого радиуса; другим – капиллярная диффузия по узким капиллярам. Если длина свободного пробега больше диаметра капилляра, то диффузионное блуждание молекул определяется не столкновением между собой, а столкновениями со стенками капилляров. Помимо этого, возможна диффузия в твердом состоянии через образовавшийся слой продукта реакции (железа).

Суммарная скорость гетерогенного процесса определяется скоростями отдельных его звеньев или стадий. Как указывалось выше, если скорость одной из последовательных стадий процесса значительно меньше других, то суммарная скорость определяется скоростью этой наиболее медленной стадии. Если же скорости отдельных стадий сравнимы между собой, то суммарная скорость реакции не обязательно должна быть равна скорости самой медленной стадии, так как все стадии взаимно связаны. Протекание более быстрых стадий может оказывать влияние на скорость медленной стадии.

Если наиболее медленным звеном процесса является подвод реагирующих веществ к зоне реакции или отвод из нее продуктов реакции, то кинетика суммарного процесса будет диффузионной. О таких процессах также говорят как об идущих в диффузионной области. В случае, если медленная стадия процесса заключается в химическом или физическом превращении, то скорость процесса определяется скоростью реакции, и процесс лежит в кинетической области.

При сравнимых областях диффузии и химического превращения имеет место промежуточная область реакций. Сказанное справедливо для сложных процессов, состоящих из несколько последовательных стадий. В случае, если гетерогенный процесс состоит из ряда одновременно протекающих параллельных процессов, как например, при внутренней диффузии, то определяющим является самый быстрый процесс.

В металлургической практике встречаются случаи, когда процесс заключается в диффузии вещества к поверхности на которой оно

вступает в химическую реакцию. Поток диффузии пропорционален градиенту концентраций.

Покажем, что скорость химической реакции первого порядка пропорциональна разнице фактической и равновесной концентраций.

Пусть в системе, где происходит реакция $A \rightleftharpoons B$, вещества А и В имеют концентрации C_A и C_B . Тогда

$$v = k_1 C_A - k_2 C_B.$$

Концентрация А, которая отвечала бы равновесию с В (при $v=0$), определяется уравнением

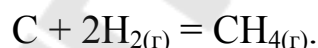
$$k_1 C_A^p = k_2 C_B.$$

Таким образом:

$$v = k_1 (C_A - C_A^p)$$

Если система далека от равновесия, то $v = k_1 C_A$.

В качестве примера наложения диффузионного и химического процесса можно привести реакцию обезуглероживания поверхностного слоя стали при ее нагреве в восстановительной атмосфере, например в водороде. Здесь углерод диффундирует к поверхности металла, на которой происходит реакция:



Химическая реакция сама является сложным процессом и представляет собой совокупность ряда элементарных актов, включающих адсорбцию молекул водорода на поверхности железа, образование на ней промежуточных радикалов — CH , CH_2 , CH_3 и, наконец, метана, который десорбируется с поверхности.

4.8. Топохимические реакции

Гетерогенные реакции такие, как диссоциация карбонатов, восстановление газами оксидов металлов и сульфидов, многие процессы, проходящие при термической обработке стали и сплавов, характеризуются тем, что химические превращения тесно связаны с превращениями в твёрдом состоянии. В ходе подобных процессов исчезают одни твёрдые фазы и появляются твёрдые продукты реакции с другой кристаллической структурой и превращение развивается на поверхности раздела между двумя твёрдыми фазами – исходным веществом и продуктом реакции. Такие реакции называются *топохимическими*.

Роль поверхностей раздела между фазами была отмечена ещё Фарадеем. Он наблюдал, что крупные совершенные кристаллы $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ не теряют воду до тех пор, пока на их поверхность не наносится царапина. После этого от образовавшейся границы быстро распространяется процесс выветривания.

К этому же типу реакций принадлежит и реакция, происходящая при обжиге известняка:



Эта реакция сводится к отрыву иона O_2^- от аниона CO_3^{2-} и выделению CO_2 . При этом образуется пересыщенный раствор CaO в CaCO_3 . С начала реакция развивается только в очень ограниченных объёмах исходной фазы CaCO_3 , т.е. происходит образование реакционной поверхности раздела и появление отдельных островков новой фазы CaO – зародыши.

Образование зародышей сопровождается появлением новой большой удельной поверхности и, следовательно, увеличением свободной энергии, т.е. такой процесс связан с преодолением некоторого барьера. Этот барьер будет меньшим, если возникающая фаза характеризуется параметрами решётки, близкими к исходной.

Следует отметить то, что реакция в объёме старой фазы (CaCO_3) должна начинаться в некоторых активных центрах (зародышах), которые могут образоваться, например, вблизи различных дефектов кристаллической решётки.

Топохимические реакции могут протекать и без участия газовой фазы. К числу подобных реакций относятся многие важные процессы, протекающие в металлах и сплавах, такие как кристаллизация, полиморфные превращения, в частности мартенситные, старение и др.

Общая характерная черта этих процессов – превращение термодинамически неустойчивых фаз в устойчивые, при котором новая фаза возникает внутри старой. Здесь процессы так же начинаются с образования зародышей, которые затем растут.

Например, после пластической деформации металла в его объёме остаются области вещества, находящиеся в напряжённом состоянии. Такие области или зёрна с деформированной и искажённой кристаллической решётки имеют большую энергию по сравнению с ненапряжёнными. При последующем отжиге, если температура достаточно высока, возникают зародыши зёрен, в которых отсутствует напряжения, и будет происходить рост зёрен этой ненапряжённой фазы. Такой процесс называется рекристаллизацией, а температура, выше

которой этот процесс протекает с заметной скоростью, называется температурой рекристаллизации.

В качестве примера фазового превращения, протекающего через образование зародышей и их дальнейший рост, может служить процесс закалки стали, сущность которого составляет образование мартенсита (α -Fe), имеющего очень большую твёрдость.

Так, при высоких температурах образуется твёрдый раствор углерода в гамма-железе. При охлаждении этого устойчивого при высоких температурах раствора должно произойти полиморфное превращение кристаллической решётки гамма-железа в решётку альфа-железа. Однако при быстром охлаждении – закалке – процесс полиморфного превращения отличается весьма важной особенностью. Концентрация углерода, имевшаяся в γ -растворе, не изменяется, хотя растворимость углерода в α -Fe очень мала. В результате образуется пересыщенный твёрдый раствор углерода в α -Fe (мартенсит).

Установлено, что своеобразие процесса превращения аустенита (твёрдый раствор углерода в γ -Fe) в мартенсит состоит в том, что кристаллы новой фазы образуются путём одновременного (кооперативного) смещения атомов – основы старой фазы (γ -Fe) – относительно друг друга на очень малые расстояния, не превышающие периода кристаллической решётки. Такое смещение атомов в некоторых областях старой фазы приводит к микроскопическим изменениям, выражающимся в образовании кристаллов новой фазы, сдвинутых относительно соседних кристаллов.

Вследствие того, что при мартенситном превращении происходят согласованные перемещения атомов железа на малые расстояния, которые не требуют диффузионного переноса, зародыши новой фазы образуются с большой скоростью. По этой причине зародыши мартенсита могут возникать и при таких низких температурах, при которых скорости диффузии ничтожно малы. Следствием большой скорости мартенситного превращения является то, что при закалке стали атомы углерода не успевают выделяться из твёрдого γ -раствора и концентрация углерода в образовавшемся α -железе превышает величину растворимости, иными словами, образуется пересыщенный раствор (мартенсит), т.е. фаза, не устойчивая по отношению к α -Fe и карбиду железа.

Рост зародышей мартенситных кристаллов, представляющих собой пластинки, осуществляется путём закономерного смещения атомов железа и перестройки решётки в прилегающей к зародышу

(сопряжённой с ним) области старой фазы. Характерной особенностью процесса увеличения новой фазы является то, что быстро растущий кристалл мартенсита вызывает напряжения в окружающей среде, которые начинают тормозить его рост.

Известно, что такие превращения, которые называются мартенситными, характерны не только для стали. Они представляют собой особый и широкий класс фазовых превращений в твёрдом состоянии, протекающих путём образования зародышей и их дальнейшего роста.

Распад пересыщенных твёрдых растворов и связанные с ним процессы старения металлов и сплавов имеют огромное техническое значение. Это обусловлено тем, что часто выделяющаяся в растворе избыточная твёрдая фаза в мелкодисперсном состоянии упрочняет металл. Примером такого упрочнения является выделение интерметаллического соединения Ni_3Al в жаропрочных сплавах типа нимо-ник. В широко применяемом в авиации сплаве – дюралюминии – при старении выделяются мелкие кристаллики $CuAl_2$. Кинетика распада твёрдых металлических растворов определяется (в зависимости от природы сплава) различными факторами. Общими чертами таких процессов, как и в рассматриваемых выше случаях, являются образование и рост зародышей новой фазы. Обычно при низких температурах скорость процесса определяется скоростью образования зародышей новой фазы, а при высоких – ростом зародышей путём диффузии.

ТЕМА 5. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

5.1. Правило фаз

Одно и то же вещество может при изменении температуры и давления переходить в различные агрегатные состояния. Эти переходы, осуществляемые без изменения химического состава, называют *фазовыми переходами*. Если рассматривается гетерогенная система, в которой нет химического воздействия, а имеются лишь фазовые переходы, то при постоянстве температуры и давления существует так называемое *фазовое равновесие*. Это равновесие характеризуется некоторым числом фаз, компонентов и числом степеней термодинамической свободы системы или числом степеней свободы.

Фазой называется такая однородная часть системы, обладающая одинаковым составом, физическими и химическими свойствами, которая может быть удалена из системы чисто механическим путем. Эта часть системы отделена от других частей поверхностью раздела.

Так, система лед + вода имеет две фазы, система соль + насыщенный раствор + пар – три фазы и т. д. Очевидно, газообразная фаза в системе может быть лишь одна, жидких может быть несколько (две – три) и твердых – сколько угодно.

Компонентом называется такая химически однородная составная часть системы, которая может быть выделена из системы и может существовать вне ее.

Так, например, в водном растворе хлорида натрия компонентами являются вода и хлорид натрия, но ионы натрия и хлора не могут считаться компонентами, так как они не существуют как отдельные вещества.

Число степеней свободы определяется как число параметров системы (температура, давление), которые могут быть произвольно изменены в некоторых пределах без изменения числа и природы фаз в системе.

У системы, состоящей лишь из газа, можно менять два параметра, ибо если известны два параметра, то третий определяется из уравнения состояния; иными словами, можно выбрать два параметра, и тогда система произвольно устанавливает третий.

Число степеней свободы определяется правилом фаз, установленным Дж. Гиббсом (1876):

Число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только температура и давление, равно числу независимых компонентов системы минус число фаз плюс два:

$$C = K - \Phi + 2, \quad (5.1)$$

где C – число степеней свободы; K – число компонентов; Φ – число фаз; 2 – число независимых параметров, например температура и давление. Если один из параметров постоянен, то цифра 2 заменяется цифрой 1.

Правило фаз является важнейшим принципом систематизации равновесий в сложных системах, состоящих из многих фаз и компонентов. Оно лежит в основе *физико-химического анализа – учения о зависимости свойств сложных систем от их состава*, созданного академиком Н.С. Курнаковым и получившего широкое развитие в различных отраслях химии, а также прикладных наук.

По классификации систем их принято разделять по числу фаз (однофазные, двухфазные и т. д.), по числу компонентов системы (од-

нокомпонентные, двухкомпонентные и т. д.) и числу степеней свободы (инвариантные, моновариантные, дивариантные и т. д.).

В однокомпонентной гетерогенной системе фазы состоят из одного вещества. Исходя из правила фаз, при $K = 1$ и при условии одновременного изменения двух параметров (p и T) число степеней свободы равно

$$C = 3 - \Phi$$

Для трехфазной однокомпонентной системы число степеней свободы $C = 1 - 3 + 2 = 0$. Отрицательного значения C иметь не может, значит, максимальное число равновесных фаз в однокомпонентной системе не может быть больше трех. Для однофазной однокомпонентной системы число степеней свободы будет равно двум. Это значит, что здесь можно изменять без нарушения равновесия два параметра – температуру и давление. Если число фаз станет равным двум, то число степеней свободы окажется равным единице и произвольно можно будет изменять лишь один параметр (либо температуру, либо давление) без нарушения равновесия. Соответственно при наличии трех фаз число степеней свободы станет равным нулю и тогда равновесие будет характеризоваться определенными, жестко фиксированными значениями давления и температуры.

5.2. Диаграмма состояния воды

Обычно рассматривают графическую зависимость состояния системы от внешних условий. Такие графики называют *фазовыми диаграммами*, *диаграммами состояния* или *$p - T$ - диаграммами*.

Рассмотрим диаграмму состояния воды и проанализируем ее с позиции правила фаз (рис. 5.5.). Поскольку вода является единственным веществом, присутствующим в систем, $K = 1$. Вода может существовать в трех фазах: твердой (область BOC), жидкой (AOC) и газообразной (AOB). При этом число фаз, которые могут существовать в равновесии, зависит от температуры и давления. Кривая OA представляет собой кривую зависимости насыщенного пара воды от температуры. Вдоль этой линии при всех температурах, от точки O , вода и пар находятся в равновесии друг с другом. Кривая OB является кривой сублимации льда. Во всех точках, лежащих на кривой OB , имеет место равновесие лед – пар; поэтому ее можно назвать кривой зависимости давления насыщенного пара над льдом от температуры. Выше этой кривой вода существует в виде льда, а ниже – в виде пара.

Кривая OC описывает зависимость температуры плавления льда от давления; лед и жидкая вода вдоль этой линии находятся в равновесии. Наклон кривой OC относительно оси ординат указывает на то, что при увеличении давления температура плавления льда понижается. Три кривые имеют точку пересечения O , известную под названием «тройной точки», в которой в равновесии находятся три фазы.

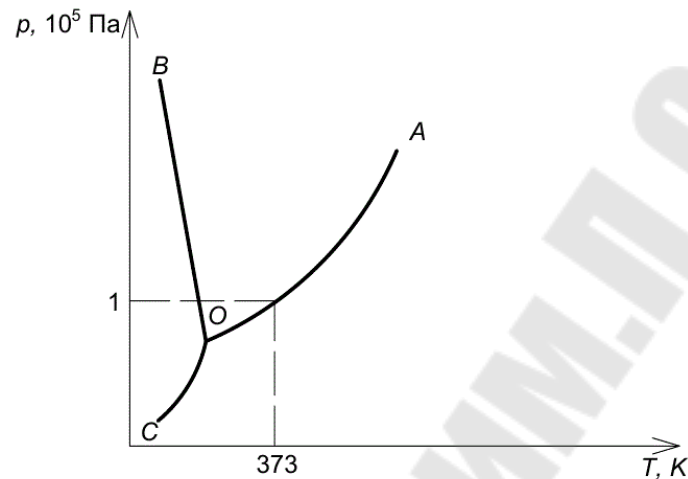


Рис. 5.5. Диаграмма состояния воды: OB – кривая сублимации; OC – кривая плавления; OA – кривая давления пара

Таким образом, фазовая диаграмма содержит области, кривые и тройную точку. Чтобы показать соответствующие степени свободы, рассмотрим табл. 5.1.

Таблица 5.1

Значения K , Φ , C в различных частях плоскости диаграммы воды

Части плоскости	K	Φ	C
Области	1	1	2
Кривые	1	2	1
Тройная точка	1	3	0

Внутри области ($C = 2$) можно одновременно варьировать без изменения числа фаз и температуру, и давление. На кривой ($C = 1$), описывая систему, можно изменить либо температуру, либо давление.

Вдоль кривой OB твердое вещество – пар, так же, как и вдоль кривой OA жидкость – пар, при любом значении температуры давление пара может иметь только одно значение, а при любом давлении пара для льда может существовать только одна температура плавления (кривая OC). В тройной точке не существует степеней свободы;

три фазы могут существовать в равновесии только при одном определенном значении температуры и давления. Экспериментально найдено, что в тройной точке давление пара равно 6,1 кПа, а температура 273,16 К.

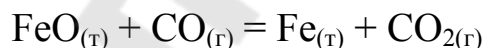
Кривая сублимации *OB* теоретически продолжается до абсолютного нуля, а кривая давления *OA* заканчивается при критической температуре 607,46 К и давлении 19,5 мПа. В верхней части кривой плавления *OC* характерно появление различных новых кристаллических форм льда, плотность которых в отличие от обычного льда больше, чем у воды. Эти новые фазы на рисунке не показаны.

Правило фаз может быть применено для анализа систем, в которых имеет место химическое равновесие. Так, при обжиге известняка происходит реакция



Если CaCO_3 и CaO нерастворимы друг в друге, то $\Phi = 3$, $K = 2$ и $C = 2 - 3 + 2 = 1$. Это означает, что система имеет одну степень свободы, т. е. если, например, задана температура, то давление углекислого газа при равновесии будет строго определенным. Это вытекает также из уравнения изобары, согласно которому K_p (в данном случае $K_p = p_{\text{CO}_2}$) – функция температуры.

При восстановлении оксида железа (II):



$\Phi = 3$, $K = 3$, $C = 3 - 3 + 2 = 2$. Это значит, что при постоянной температуре и заданном общем давлении однозначно определяется состав газовой фазы (парциальные давления), удовлетворяющий условию $K_p = p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}}$.

Фазовые превращения и равновесия играют большую роль в металлургических процессах. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов сопровождается фазовыми превращениями. Металлы и их соединения, имеющие высокую упругость паров при температурах металлургических процессов, переходят в паровую фазу. На различии упругости паров металлов и их соединений основаны способы их разделения и глубокой очистки от примесей.

Процессы испарения, сублимации (возгонки) и конденсации лежат в основе ряда производственных процессов, таких как:

- дистилляционные процессы получения Zn, Cd, Hg, As;
- рафинирование металлов (Zn, Mg, Hg, Ti, Zr и др.);

– процессы хлорирующего обжига с улетучиванием хлоридов (Pb, Ti, Zr и др.).

5.3. Метод физико-химического анализа

Физико-химический анализ изучает зависимости между составом и свойствами макроскопических систем, составленных из нескольких исходных веществ (компонентов). В физико-химическом анализе эти зависимости представляют графически, в виде диаграммы состав – свойство; применяют также таблицы числовых данных и аналитические записи. Т. к. свойства системы зависят не только от ее состава, но и от других факторов, определяющих состояние системы (давления, температуры, степени дисперсности, а также времени наблюдения), то в общей форме говорят о диаграммах фактор равновесия – свойство, или о физико-химических (химических) диаграммах. На этих диаграммах все химические процессы, происходящие в системах при изменении какого-либо фактора равновесия, как то – образование и распад химических соединений, появление и исчезновение твердых и (или) жидких растворов и т. п., выражаются как геометрические изменения комплекса линий, поверхностей и точек, которые образует диаграмму. Поэтому анализ геометрии диаграмм позволяет делать заключения о соответственных процессах в системе.

Два основных принципа физико-химического анализа были сформулированы Н.С. Курнаковым. Согласно *принципу соответствия*, каждой совокупности фаз, находящихся в данной системе в равновесии в соответствии с правилом фаз, на диаграмме отвечает определенный геометрический образ. На основании этого принципа Н.С. Курнаков определил физико-химический анализ как геометрический метод исследования химических превращений.

Второй основной принцип физико-химического анализа называется *принципом непрерывности* и формулируется следующим образом: при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных ее фаз изменяются непрерывно. Свойства же системы в целом изменяются также непрерывно, но при условии, что не возникают новые фазы и не исчезают старые; если же число фаз меняется, то изменяются и свойства системы, причем, как правило, скачкообразно.

Третий *принцип совместимости* физико-химического анализа был предложен Я.Г. Горощенко. Он утверждает, что любой набор компонентов, независимо от их числа и физико-химических свойств, может составить систему. Из него следует, что диаграмма любой сис-

темы содержит все элементы частных систем (подсистем), из которых она составлена. В общей системе элементы трансляции частных систем совмещаются с геометрическими образами на химической диаграмме, возникающими как отображение процессов, протекающих с участием всех компонентов общей системы.

Одним из основных направлений теории физико-химического анализа является изучение топологии химической диаграммы. Преимущество физико-химического анализа как метода исследования заключается в том, что он не требует выделения продукта химического взаимодействия компонентов из реакционной смеси, вследствие чего метод позволяет исследовать химические превращения в растворах, сплавах (особенно металлических), стеклах и т. п. объектах.

Среди химических диаграмм особое место занимают диаграммы плавления (плавкости), диаграммы растворимости, диаграммы давления пара, которые являются вариантами диаграммы состояния. На таких диаграммах любая точка, независимо от того, находится она на какой-либо линии, поверхности диаграммы или нет, описывает состояние системы. Все шире исследуют и используют на практике диаграммы, показывающие зависимость состояния системы одновременно от двух важнейших факторов равновесия – давления и температуры. Эти диаграммы обозначают как p – T – N – диаграммы (N – молярная доля компонента).

5.4. Диаграммы плавкости

Имеется большое число типов диаграмм плавкости двух- и многокомпонентных систем. К наиболее типичным можно отнести диаграммы плавкости эвтектических смесей, твердых растворов и систем с химическими соединениями.

При кристаллизации плохо растворимых друг в друге веществ образуется смесь мелко зернистых кристаллов, называемая *эвтектической смесью* или просто *эвтектикой*. Температура плавления эвтектики (по гречески «легкоплавкий») ниже температуры плавления образующих ее компонентов. Как видно из рис. 5.1., температура плавления эвтектики CaCl_2 – MgCl_2 , (масс. долей 51% CaCl_2), равна 611 °С, ниже температуры плавления MgCl_2 (650 °С) и CaCl_2 (772 °С). В жидком состоянии CaCl_2 и MgCl_2 неограниченно растворимы друг в друге, в твердом состоянии MgCl_2 ограничено (масс. долей 7 – 10%) растворим в CaCl_2 , в то время как CaCl_2 практически нерастворим в MgCl_2 .

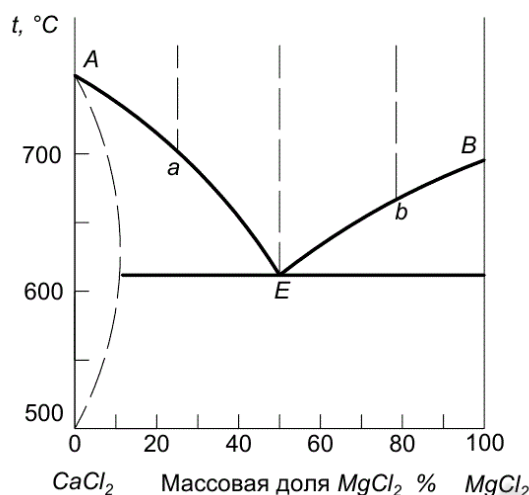


Рис. 5.1. Диаграмма плавкости системы $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2$

Если охлаждать расплавленную смесь состава a , то при достижении точки a на кривой AE начинает образовываться твердый CaCl_2 , а смесь обогащается хлоридом магния. Соответственно по мере уменьшения температуры состав изменяется вдоль кривой AE . В точке E кристаллизуется эвтектическая смесь. В точке b образуется хлорид магния, а смесь обогащается хлоридом кальция. Диаграммы эвтектического типа характерны для многих двухкомпонентных систем, в частности вода – соль (рис. 5.2.).

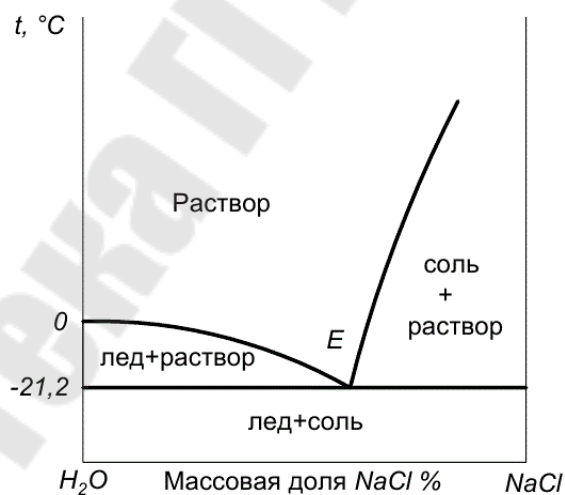


Рис. 5.2. Диаграмма плавкости системы $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$

Эвтектическая смесь воды и соли называется криогидратом. температура замерзания многих криогидратов ниже температуры замерзания воды. Например, температура плавления эвтектики $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ (масс. доля 23,4% NaCl) равна $-21,2^\circ\text{C}$. Поэтому соль (NaCl ,

KCl, CaCl₂ и др.) разбрасывают на дорогу в холодную погоду для предотвращения образования льда.

Если вещества образуют жидкие и твердые растворы, то температура затвердевания расплава (точка *a*) определенного состава выше температуры плавления твердого раствора (точка *b*) этого же состава (рис. 5.3.).

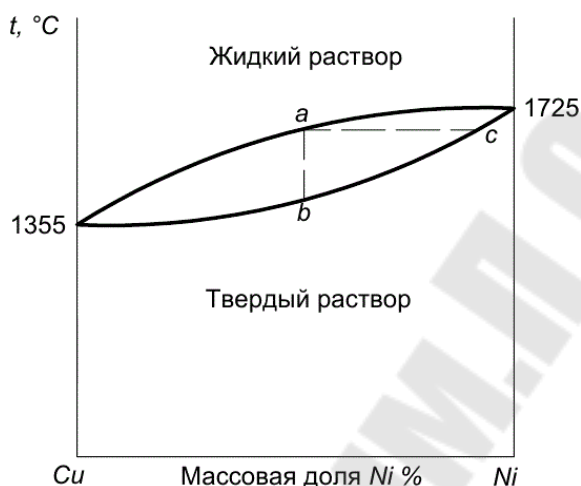


Рис. 5.3. Диаграмма плавкости сплава Cu – Ni

Соответственно при одной и той же температуре состав жидкой фазы (точка *a*) и твердой фазы (точка *c*) различаются. С изменением состава сплава постепенно изменяются его свойства.

Более сложную форму имеют диаграммы плавкости систем, в которых образуются химические соединения. На диаграмме плавкости появляются как максимумы, отвечающие образованию химических соединений, так и минимумы, обусловленные образованием эвтектики (рис. 5.4.):

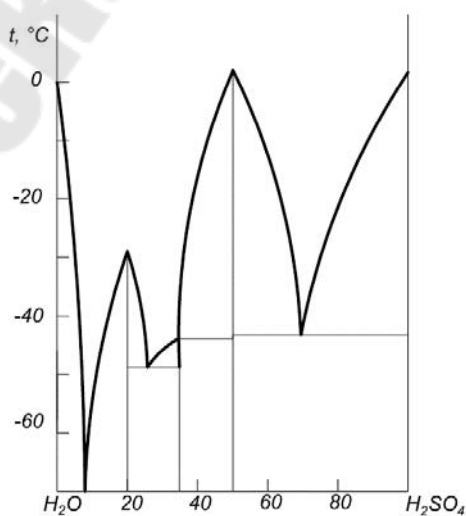


Рис. 5.4. Диаграмма плавкости системы H₂O – H₂SO₄

Таким образом, фазовое равновесие подчиняется законам термодинамики и правилу фаз. Оно может быть охарактеризовано диаграммами состояния и диаграммами плавкости.

5.5. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона

Линии OA, OB и OC на диаграмме состояния воды (рис. 5.1) представляют собой зависимости давления равновесной двухфазной системы от температуры. Общий вид аналогичного выражения этих зависимостей известен под названием уравнения Клаузиуса-Клапейрона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.п.}}{T_{ф.п.} \Delta V_m} \quad (5.9)$$

где $\Delta H_{ф.п.}$ – тепловой эффект фазового перехода; $T_{ф.п.}$ – температура фазового перехода, ΔV_m – изменение молярного объема при переходе вещества из одной фазы в другую.

Проанализируем его:

1) в случае перехода между жидкой и твердой фазами знак производной зависит от знака ΔV_m (так как $\Delta H_{ф.п.} > 0$ и $T_{ф.п.} > 0$). Для процесса плавления обычно $V_{мж} > V_{мт}$, $\Delta V > 0$ и тогда с увеличением давления температура плавления повышается. Для небольшого числа веществ (вода, висмут, германий, галлий и др.) $V_{мж} < V_{мт}$, то $V_{мж} < V_{мт}$, $\Delta V < 0$ и с ростом давления температура понижается;

2) для процессов испарения ($\Delta V = V_{мг} - V_{мж}$) и сублимации ($\Delta V = V_{мг} - V_{мт}$) значение ΔV можно приравнять к объему пара и, считая газообразную фазу идеальным газом, заменить молярный объем на RT/p . Тогда уравнение Клаузиуса-Клапейрона примет вид

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{исп.}}{RT_{кип}^2}; \quad (5.10)$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{субл.}}{RT_{субл.}^2}. \quad (5.11)$$

Так как правые части в обоих уравнениях положительны, то при испарении и сублимации с повышением температуры возрастает давление насыщенного пара над жидкой и твердой фазой. В связи с тем, что в обычных системах $\Delta H_{субл.} > \Delta H_{исп.}$ (поскольку

$\Delta H_{\text{субл}} = \Delta H_{\text{исп}} + \Delta H_{\text{пл}}$), градиент $d \ln p/dT$ в первом случае меньше, чем во втором.

ТЕМА 6. РАСТВОРЫ

6.1. Введение

Исследование растворов – важная область физической химии, поскольку как в природе, так и в технике нам постоянно приходится иметь дело с растворами, а не с чистыми веществами. Например, получаемые в современной технике методами вакуумной и зонной плавок чистейшие металлы все же содержат ничтожные количества (10^{-6} %) примесей, главным образом металлоидов, и по существу являются растворами.

Большая часть процессов, протекающих в природе, а также лежащих в основе различных технологических процессов, протекают в жидкой фазе. Так химические реакции при выплавке чугуна и стали происходят преимущественно в растворах. Жидкие чугун и сталь представляют собой растворы различных элементов в железе. В доменных и сталеплавильных печах они взаимодействуют с жидким шлаком – раствором оксидов.

Водные растворы солей, кислот и оснований широко используются в гидрометаллургии при извлечении цветных металлов из руд.

Раствором называется однородная, гомогенная система переменного состава, состоящая из двух или более компонентов. Растворы могут существовать в любом агрегатном состоянии – твердом, жидком или газообразном. Общим признаком их является однофазность.

Растворы весьма разнообразны по своей природе и по характеру взаимодействия между частицами их компонентов. Так, например, раствор серной кислоты в воде, образующийся с выделением большого количества тепла, характеризуется отчетливо выраженным химическим взаимодействием, а в растворе сжиженных благородных газов – аргона и неона – действуют физические силы. Во многих реальных растворах природа взаимодействия между частицами настолько сложна, что невозможно отделить ее химическую и физическую стороны.

Компонентами раствора являются растворитель (среда) и растворенное вещество (или несколько веществ), равномерно распределенных в растворителе в виде молекул, атомов или ионов. Под рас-

творителем обычно понимают то вещество, которое находится в таком же агрегатном состоянии, что и раствор в целом. Если агрегатное состояние веществ, составляющих раствор, одинаковое, то растворителем называют то из них, которое преобладает в данной системе. Например, в 5%-ном растворе сахара в воде последняя является растворителем, а сахар – растворенным веществом. В целом понятия «растворитель» и «растворенное вещество» имеют до некоторой степени условный характер. Например, в концентрированных растворах различие между растворенным веществом и растворителем менее очевидно. Для 50%-ного раствора этилового спирта и воды понятия равноправны, а для раствора, в котором содержится 95 % спирта и 5 % воды, последняя является растворенным веществом. Поэтому понятия «растворитель» и «растворенное вещество» целесообразно использовать в применении к разбавленным (неконцентрированным) растворам. Для растворов электролитов вода всегда является растворителем, даже если ее и очень мало.

Состав раствора или его концентрацию выражают различными способами. Наиболее удобно выражать концентрацию раствора в мольных долях.

Молярная доля N_i – отношение числа молей i -го вещества (n_i) к общему числу молей всех компонентов в данном количестве раствора Σn_i :

$$N_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i}. \quad (6.1)$$

В случае водных растворов концентрацию обычно выражают числом число молей растворенного вещества в 1 л раствора – молярная концентрация (C_M):

$$C_M = \frac{m(X)}{M(X)V}, \quad (6.2)$$

где V – объем раствора, дм^3 .

Однако, использование молярной концентрации не всегда удобно, так как концентрация раствора вследствие термического расширения зависит от температуры. В связи с этим часто также пользуются моляльностью. Моляльность (C_m) – число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя:

$$C_m = \frac{m_2(X) \cdot 1000}{M(X)m_1}, \quad (6.3)$$

где $m_2(X)$ – масса растворенного вещества, г; $M(X)$ – молярная масса растворенного вещества, г/моль; m_1 – масса растворителя, г.

Между молярной долей и моляльностью в водных растворах существует соотношение

$$N_i = \frac{C_{m_i}}{C_{m_i} + \frac{1000}{18}}. \quad (6.4)$$

6.2. Парциальные молярные величины

Вещество, переходя в раствор, становится компонентом раствора, теряет свою индивидуальность.

Свойства раствора могут быть охарактеризованы термодинамическими величинами V , H , U , F , G и т.д. Вследствие взаимодействия между молекулами компонентов раствора термодинамические характеристики имеет смысл относить к раствору как к целому, а не к составляющим его веществам. Так, раствор характеризуется вполне определенным, поддающимся простому измерению объемом, однако нельзя определить, какие объемы занимают в нем отдельные компоненты.

В каком либо растворе, например растворе серной кислоты в воде, наряду с энергией молекул серной кислоты и воды имеет место энергия взаимодействия между этими веществами, которая характеризует раствор и не может быть отнесена к какому-либо из компонентов. Однако все же важно охарактеризовать, какую долю вносит данный компонент в то или иное свойство раствора. Такая характеристика называется парциальной величиной.

Г. Льюис назвал парциальной молярной величиной компонента частную производную от какой-либо экстенсивной величины g по числу молей n_i этого компонента раствора при постоянных давлении, температуре и числах молей остальных компонентов:

$$\bar{g}_i = (\partial g / \partial n_i)_{p, T, n_j (j \neq i)}. \quad (6.5)$$

Соблюдение условий, требуемых этим определением, может быть достигнуто, если, например, к весьма большому объему раствора данной концентрации при постоянных $p_{общ}$ и T добавить 1 моль какого-либо компонента. В этом случае концентрация раствора практически не изменится и соответствующее изменение свойства раствора будет парциальной молярной величиной добавленного компонента.

Например, парциальный молярный объем определяется уравнением

$$\bar{V}_i = (\partial V / \partial n_i)_{p, T, n_{j(j \neq i)}}. \quad (6.6)$$

Если раствор образуется из компонентов без изменения объема, то очевидно, что парциальный молярный объем равен его молярному объему, т. е. $\bar{V}_i = V_i^0$, где индекс «нуль» означает, что вещество находится в чистом состоянии. В отличие от молярного объема парциальный молярный объем может быть отрицательной величиной, например, если вследствие молекулярного взаимодействия при добавлении компонента к раствору происходит уменьшение объема. Если при образовании раствора из компонентов соблюдается аддитивность, то, например, для бинарного раствора, состоящего из n_1 молей первого компонента и n_2 молей второго:

$$g = n_1 g_1^0 + n_2 g_2^0, \quad (6.7)$$

где g_1^0 и g_2^0 – молярные доли чистых веществ.

Очевидно, в этом случае при образовании раствора $\Delta g = 0$.

Если, например, при образовании раствора энтальпия аддитивна, то $\Delta H = 0$, и, следовательно, раствор образуется без теплового эффекта. Если же энтальпия исходных веществ больше энтальпии раствора, то при образовании раствора происходит выделение тепла. В противоположном случае будет происходить поглощение тепла.

Среди парциальных молярных величин особое значение имеет парциальная молярная свободная энергия

$$\bar{G}_i = (\partial G / \partial n_i)_{p, T, n_{j(j \neq i)}}, \quad (6.8)$$

которая называется также часто химическим потенциалом и обозначается μ_i .

Химический потенциал наряду с температурой и давлением является интенсивной величиной. Таким образом, равенство температур давлений и химических потенциалов всех компонентов в различных частях системы выражает условия термического, механического и химического равновесий (см. раздел 2.12).

Величина $\bar{G}_i = \mu_i$ отражает тенденцию вещества покинуть данную фазу и является мерой его рассеиваемости. Рассмотрим две соприкасающиеся фазы – раствор и пар над ним. В каждой из этих фаз присутствует данный компонент i . При равновесии

$$\overline{G}_i(\text{раствор}) = \overline{G}_i(\text{пар}). \quad (6.9)$$

Если бы, например, химический потенциал вещества в растворе был больше, чем в газовой фазе, то происходило бы испарение этого вещества, при котором $\overline{G}_i(\text{раствор})$ уменьшается, а $\overline{G}_i(\text{пар})$ увеличивается, пока не установится равновесие. В обратном случае происходил бы переход компонента i из пара в раствор.

Парциальные молярные величины характеризуют свойства растворов. Они играют такую же роль в термодинамических расчетах равновесий в растворах, как соответствующие функции (U, H, F, G, S и т. д.) при расчетах, относящихся к реакциям между чистыми веществами. В связи с этим целесообразно составление таблиц парциальных молярных величин. Чтобы определить парциальную молярную величину данного компонента, необходимо найти зависимость соответствующего экстенсивного свойства от состава раствора при постоянных $p_{\text{общ}}$, T и числах молей остальных компонентов и произвести дифференцирование по числу молей этого компонента. Для бинарных растворов такое определение обычно производится графически при помощи метода отрезков. Для этого вычисляют свойство одного моля раствора.

Модем раствора называется такое его количество, при котором число молей каждого компонента равно его мольной доле. Например, один моль раствора углерода в жидком железе, в котором $N_C = 0,1$ и $N_{Fe} = 0,9$ содержит 0,1 моля углерода и 0,9 моля железа. Так как атомная масса углерода равна 12, а железа 55,85, то масса одного моля такого раствора составит $12 \times 0,1 + 55,85 \times 0,9 = 51,465$ г.

Свойство раствора g , относящееся к одному молю, обозначается индексом g_m . Например, объем одного моля раствора обозначается V_m .

Графический метод определения парциальных молярных величин представлен на рис. 6.1. По оси абсцисс откладывают молярные доли первого и второго компонентов (N_1 и N_2). Точка O соответствует первому чистому компоненту; в этой точке $N_1 = 1$ и $N_2 = 0$. Точка O' соответствует второму чистому компоненту; в этой точке $N_1 = 0$ и $N_2 = 1$. Каждая точка на прямой OO' соответствует раствору определенного состава.

Величина какого-либо свойства одного моля раствора g_m откладывается на оси ординат. Кривая АВ выражает зависимость свойства от состава раствора. Если при образовании раствора его свойство ад-

ддитивно складывается из свойств компонентов, то вместо кривой зависимость будет выражаться прямой линией. Отрезки OA и O^1B представляют собой соответственно молярные свойства чистых компонентов g_{1m}^0 и g_{2m}^0 .

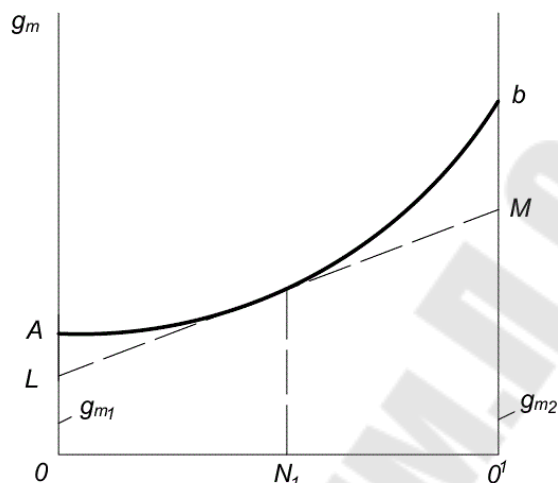


Рис. 6.1. Графический метод определения парциальных молярных величин

Для нахождения парциальных молярных величин компонентов в растворе данной концентрации, например N_1' , следует провести касательную LM к кривой AB в точке, соответствующей ординате, восстановленной из N_1' . Отрезки, отсекаемые касательной на осях ординат OL и O^1M , равны парциальным величинам \bar{g}_1 и \bar{g}_2 .

6.3 Основные уравнения для парциальных молярных величин

Парциальные молярные величины компонентов раствора взаимосвязаны. Так, если известна зависимость давления пара одного из компонентов бинарного раствора от его концентрации, то можно вычислить давление пара другого компонента. Это позволяет существенно сократить число экспериментальных определений, необходимых для термодинамической характеристики растворов.

Уравнения, связывающие парциальные молярные величины с составом раствора, носят названия уравнений Гиббса-Дюгема.

Так величина какого-либо свойства раствора равна:

$$g = \bar{g}n_1 + \bar{g}n_2 = \dots,$$

где \bar{g} — парциальная молярная величина компонента, n_1, n_2 — число молей 1-го, 2-го и т.д. компонентов в растворе.

Или

$$n_1 d\bar{g}_1 + n_2 d\bar{g}_2 + \dots = 0.$$

Если разделить это уравнение на $\sum n_i$, получим соотношение, в которое входят мольные доли:

$$N_1 d\bar{g}_1 + N_2 d\bar{g}_2 + \dots = 0.$$

Разделив данное уравнение на dN_1 при постоянстве $p_{\text{общ}}$ и T , получим уравнение

$$N_1 (\partial \bar{g}_1 / \partial N_1)_{p,T} + N_2 (\partial \bar{g}_2 / \partial N_1)_{p,T} + \dots = 0,$$

связывающее между собой парциальные молярные величины компонентов раствора.

Для бинарного раствора $N_1 + N_2 = 1$ и $dN_1 = -dN_2$

$$N_1 (\partial \bar{g}_1 / \partial N_1)_{p,T} = N_2 (\partial \bar{g}_2 / \partial N_2)_{p,T}. \quad (6.10)$$

Таким образом, если измерена величина \bar{g}_1 как функция N_1 , то можно рассчитать \bar{g}_2 . Например,

$$N_1 (\partial \ln p_1 / \partial N_1)_{p,T} = N_2 (\partial \ln p_2 / \partial N_2)_{p,T}. \quad (6.11)$$

Это важное уравнение связывает давление паров компонентов раствора и позволяет из измерений давлений пара одного компонента над раствором рассчитать давление пара второго компонента. Данное уравнение справедливо для любых растворов.

Зависимость парциальных молярных величин от концентрации могут иметь сложный характер. Например, на рис. 6.2 показана зависимость молярных объемов жидких сплавов магния и кадмия от состава. Изменение этих величин для одного моля сплава описывается кривой с максимумом и минимумом.

Пунктирная прямая, которая соединяет точку, соответствующую мольному объему чистого кадмия $V_{Cd}^0 = 13,2 \text{ см}^3/\text{моль}$, с точкой для чистого магния $V_{Mg}^0 = 13,52 \text{ см}^3/\text{моль}$, отвечает идеальному случаю, когда при образовании раствора соблюдается аддитивность и при всех концентрациях $\Delta V = 0$. Как видно из рис. 6.2, сплавы Cd – Mg, за исключением области до $N_{Mg} = 0,1$, образуются с уменьшением объема. Так для сплава $N_{Mg} = 0,3$ $\Delta V = -0,43 \text{ см}^3/\text{моль}$. Для этого сплава парциальные молярные объемы, определяемые по отрезкам на осях

координат, отсекаемых касательной (штриховая линия A), составляют $\bar{V}_{Cd} = 13,1 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $\bar{V}_{Mg} = 11,9 \text{ см}^3/\text{моль}$. Объем всего сплава близок к $12,65 \text{ см}^3/\text{моль}$. В соответствии с уравнением (6.12) он должен составить $V_m = 13,1 \cdot 0,7 + 11,9 \cdot 0,3 = 12,64 \text{ см}^3/\text{моль}$.

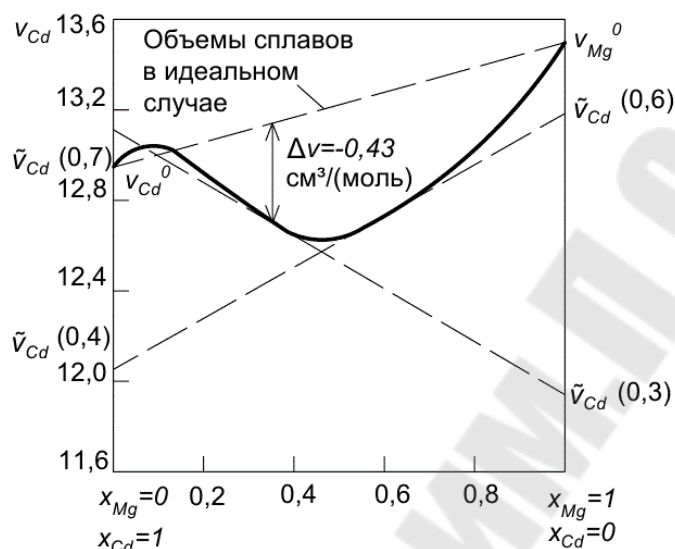


Рис. 6.2. — Молярные объемы жидких сплавов магния и кадмия

6.4. Разбавленные растворы

Ввиду очень сложного характера взаимодействия компонентов в растворах, предсказать свойства растворов, исходя из свойств чистых компонентов, невозможно. Поэтому целесообразно сначала рассмотреть идеализированные случаи, в которых можно отделить главные черты явления от второстепенных. В связи с этим в теории растворов рассматриваются два основных типа идеальных растворов: бесконечно разбавленные растворы и совершенные растворы.

Если обозначить индексом l растворитель, а индексом i ($i = 2, 3, 4 \dots$) растворенное вещество, то разбавленный раствор можно определить как такой, в котором $N_1 \rightarrow 1$, а $N_i \rightarrow 0$. Особенностью такого раствора является то, что молекулы растворенного вещества отделены друг от друга большим числом молекул растворителя. Поэтому в таком растворе имеет место только взаимодействие между растворенным веществом и растворителем, но не между молекулами растворенного вещества. Вследствие этого, если к разбавленному раствору при постоянной температуре добавлять растворитель, то при происходящем разбавлении раствора с увеличением его объема не будет изменяться ни энергия (U), ни энтальпия (H) системы раствор – растворитель:

$$(\partial U/\partial V)_T = (\partial H/\partial V)_T = 0,$$

подобно тому, как это имеет место в идеальном газе.

Вообще между веществами в состоянии бесконечно разбавленного раствора и в состоянии идеального газа существует аналогия. Растворенное вещество имеет тенденцию самопроизвольно распространяться в объеме растворителя подобно тому, как газ расширяется в пустоту. Тенденция газа к расширению, мерой которого является давление, описываемой уравнением Клапейрона, т. е. $pV = RT$, определяется только увеличением энтропии при расширении, так как внутренняя энергия газа при этом остается постоянной. Подобно этому тенденция растворенного вещества распространяться в объеме раствора также обуславливается лишь увеличением энтропии, поскольку в разбавленном растворе молекулы растворенного вещества не взаимодействуют друг с другом.

Процесс разбавления разбавленного раствора аналогичен процессу расширения идеального газа. Эта аналогия заключается в том, что в обоих случаях внутренняя энергия остается постоянной, а вероятность пребывания молекулы в данном объеме пропорциональна объему. Такая аналогия между идеальным газом и разбавленным раствором позволяет найти выражение для химического потенциала растворенного вещества.

$$\mu_i(T, p, N_i) = \mu_i^0(T, p) + RT \ln N_i,$$

где $\mu_i^0(T, p)$ – химический потенциал чистой жидкости при рассматриваемых температуре и давлении.

Если речь идет об идеальной газовой смеси, тои для химического потенциала i -го компонента используется соотношение

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i,$$

где $\mu_i^0(T)$ – химический потенциал, равный химическому потенциалу чистого идеального газа i при единичном давлении.

При добавлении молекул растворенного вещества в разбавленный раствор, как отмечалось выше, происходит взаимодействие только между молекулами растворенного вещества и растворителя. Отсюда следует, что добавление каждой новой молекулы растворенного вещества в раствор сопровождается таким же приращением внутренней энергии (или энтальпии), как при введении ее в чистый растворитель.

6.4.1. Давление пара растворенного вещества. Закон Генри. Закон Сивертса

Важным фактором, определяющим растворимость газов в жидкостях, является их парциальное давление. Согласно закону, найденному Генри опытным путем, при постоянной температуре количество растворенного газа в данном объеме растворителя пропорционально парциальному давлению газа.

Пусть идеальный газ при постоянной температуре находится в соприкосновении с жидкостью, в которой он может растворяться. Условие равновесия распределения растворенного вещества между газом и жидкостью заключается в равенстве его химических потенциалов в этих фазах:

$$\mu_2(\text{газ}) = \mu_2(\text{раствор})$$

или

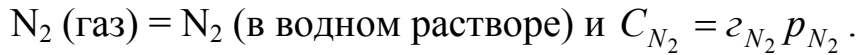
$$\mu_2^0(\text{газ}) + RT \ln p_2 = \psi_2^0(\text{раствор}) + RT \ln C_2,$$

где ψ_2^0 – величина, зависящая от температуры, имеющая смысл химического потенциала растворенного вещества при концентрации, равной единице, при условии, что раствор сохраняет свойства разбавленного. Так как величины ψ_2^0 и μ_2^0 зависят только от температуры, то отношение $\frac{C_2}{p_2}$, являясь функцией температуры, при ее постоянстве также постоянно. Отношение обозначается буквой ε , носящей название постоянной Генри. Таким образом, закон Генри имеет вид

$$\frac{C_2}{p_2} = \varepsilon_2 \text{ и } C_2 = \varepsilon_2 p_2. \quad (6.12)$$

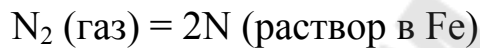
Это уравнение позволяет рассматривать закон Генри, как описание зависимости парциального давления растворенного вещества над разбавленным раствором от его концентрации. Так как в разбавленном растворе все выражения для концентрации пропорциональны друг другу, то закон Генри справедлив при любом способе выражения концентрации.

Это уравнение справедливо, если вещество не меняет своей молекулярной массы при растворении. Например, при растворении азота в воде, в которой он существует в виде двухатомных молекул. Процесс растворения выражается уравнением



В металлах многоатомные газы, в том числе и азот, не растворяются в молекулярном состоянии, а находятся в растворе в виде атомов. Это объясняется тем, что при растворении необходимо раздвинуть частицы металла, весьма сильно взаимодействующие друг с другом. При растворении молекул газа с насыщенными внутренними связями между атомами металла затрата энергии не компенсируется выигрышем энергии вследствие взаимодействия между металлом и растворенным веществом. Такая компенсация в некоторой мере имеет место при растворении вещества в атомарном состоянии.

Растворение, например, азота в твердом или жидком железе сопровождается диссоциацией его молекул:



В этом случае условие равновесия имеет вид

$$\mu_{N_2}^0 (\text{газ}) + RT \ln p_{N_2} = 2\psi_N^0 (\text{раствор в Fe}) + 2RT \ln C_N,$$

откуда

$$\frac{C_N^2}{p_{N_2}} = z_{N_2} \text{ и } C_N = z'_{N_2} \sqrt{p_{N_2}}, \quad (6.13)$$

где

$$z'_{N_2} = \sqrt{z_{N_2}}.$$

Вообще *растворимость двухатомных газов (N_2 , O_2 , H_2 и т.п.) в металлах пропорциональна не их парциальному давлению, а корню квадратному из этой величины. Этот факт известен как закон Сивертса.*

Растворение какого-либо газа А в конденсированной фазе можно рассматривать как реакцию



константа равновесия которой $K_p = \frac{C_A}{p_A}$ является величиной, равной

константе Генри $K_p = z_A$. Величина z_A также называется коэффициентом растворимости, так как она численно равна растворимости при давлении равном 1 атм.

Константа Генри должна зависеть от температуры по тому же закону, как и константа равновесия:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_A}{RT^2} \text{ и } \frac{d \ln z_A}{dT} = \frac{\Delta H_A}{RT^2}, \quad (6.14)$$

где ΔH_A – изменение теплосодержания при растворении.

Растворение газов в обычных жидкостях сопровождается выделением тепла, которое по природе аналогично теплоте конденсации и $\Delta H_A < 0$. Таким образом, в этом случае z_A с температурой падает и, следовательно, при данном давлении растворимость уменьшается.

При растворении газов в металлах обычно тепло затрачивается на диссоциацию молекул и на раздвижение атомов металла, что не компенсируется энергией растворения. Вследствие этого растворимость газов в металлах, как правило, увеличивается с ростом температуры.

Интересно отметить, что растворимость азота в α -Fe увеличивается с ростом температуры, а в γ -Fe, наоборот, уменьшается. В некоторых случаях энергия взаимодействия атомов газа и металла столь велика, что превышает затраты на диссоциацию и раздвижение атомов металла. Поэтому при растворении газа в металле происходит выделение тепла и растворимость уменьшается с ростом температуры. Это имеет место, например, при растворении водорода в титане.

Как отмечалось, для разбавленных растворов все выражения концентраций пропорциональны друг другу, поэтому закон Генри справедлив при любом способе выражения концентрации. Растворимость азота и водорода (в процентах по массе) в жидком железе при 1600 °С определяются уравнениями:

$$[\%N] = 0,043 \sqrt{p_{N_2}} \text{ и } [\%H] = 0,0027 \sqrt{p_{H_2}},$$

где парциальные давления выражены в атмосферах.

Для практики существенно, что растворимость этих газов в жидком железе значительно выше, чем в твердом, и поэтому при кристаллизации жидкой стали могут возникать дефекты из-за присутствия газовых пузырей. Растворимость газов в металлах заметно зависит от концентрации других элементов. Так, присутствие углерода уменьшает растворимость азота в жидком железе, а ванадий значительно увеличивает ее. Это явление называется высаливанием и объясняется тем, что вблизи ионов свойства растворителя изменяются, уменьшается его способность растворять другие вещества.

6.4.2. Давление пара растворителя

Уравнение Гиббса-Дюгема позволяет найти давление пара растворителя p_1 в зависимости от его концентрации, если известна зависимость давления пара растворенного вещества как функция температуры.

Выражая концентрацию в молярных долях и логарифмируя выражение (6.12), получим уравнение

$$\ln N_2 = \ln z_2 + \ln p_2,$$

дифференцирование которого дает по N_2 дает

$$\frac{d \ln p_2}{dN_2} = \frac{1}{N_2} \text{ или } N_2 \frac{d \ln p_2}{dN_2} = 1.$$

Отсюда, согласно уравнению $N_1 \left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial N_1} \right)_{p,T} = N_2 \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial N_2} \right)_{p,T}$:

$$N_1 \frac{d \ln p_1}{dN_1} = 1 \text{ и } \ln p_1 = \ln N_1 + \ln C,$$

где C – константа интегрирования и $p_1 = CN_1$. Для определения C примем $N_1 = 1$, тогда, очевидно, p_1 равно давлению пара чистого растворителя

$$p_1 = p_1^0 N_1. \quad (6.15)$$

Это уравнение выражает закон Рауля, согласно которому давление пара растворителя над раствором меньше, чем давление пара чистого растворителя, и пропорционально молярной доле растворителя.

Исторически это закон был открыт эмпирическим путем на основании измерений давления пара различных органических растворителей над растворами. Рауль предложил для него следующую формулировку, равносильную уравнению (6.15): *относительное понижение давления пара растворителя равно молярной доле растворенного вещества*:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = N_2. \quad (6.16)$$

В отличие от закона Генри, который справедлив при любом способе выражения концентрации, закон Рауля требует, чтобы она выражалась в молярных долях. Оба закона справедливы для разбавленных растворов.

Из закона Рауля вытекают важные следствия, касающиеся температур кипения и замерзания разбавленных растворов нелетучих веществ.

6.4.3. Температура кипения и замерзания разбавленных растворов нелетучих веществ

Следствием понижения давления пара растворителя является то, что температура кипения раствора, т. е. температура при которой давление его пара становится равным атмосферному, должна быть выше, чем для чистого растворителя. Схематически это показано на рисунке 6.3, где T_1 и T_1^0 – соответственно температура кипения раствора и растворителя, и $T_1 - T_1^0 = \Delta T_{кин}$ – повышение температуры кипения. При температуре кипения $p_1 = p_1^0 N_1 = 1$ атм. Логарифмируя это уравнение и дифференцируя по температуре, получим

$$d \ln N_1 / dT = -d \ln p_1^0 / dT .$$

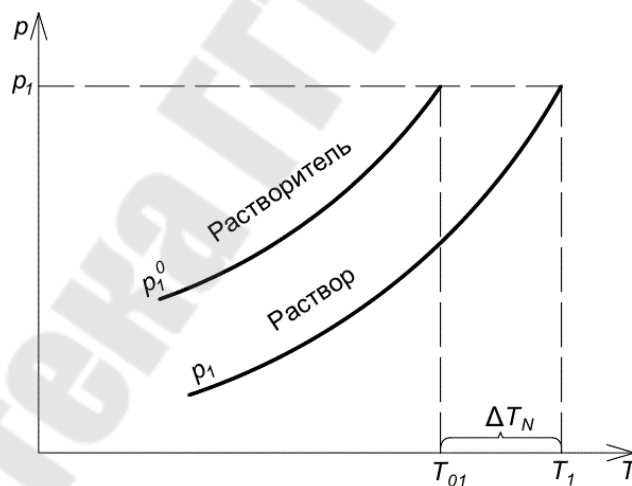


Рис. 6.3. Повышение температуры кипения раствора

Так как по уравнению Клапейрона – Клаузиуса $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{исп.}}{RT_{кин}^2}$, то $d \ln N_1 / dT = -\Delta H_{исп.} / RT^2$, где $\Delta H_{исп.}$ – молярная теплота испарения растворителя из раствора.

Интегрирование в интервале между $T_{1(0)}$ и T_1 дает

$$\ln \frac{N_1}{1} = -\frac{\Delta H_{\text{кип}}}{R} \frac{T_1 - T_{1(0)}}{T_1 T_{1(0)}} = -\frac{\Delta H_{\text{кип}}}{R} \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{T_1 T_{1(0)}}. \quad (6.17)$$

Для разбавленных растворов $N_2 \ll N_1$, т. е. при разложении в ряд выражения $\ln N_1 = \ln(1 - N_2) = -N_2 - N_2^2/2 - N_2^3/3$ можно ограничиться первым членом с точностью до 1%, если $N_2 < 0,02$. В случае разбавленных растворов $T_{1(0)}$ и T_1 различаются незначительно и произведение $T_1 T_{1(0)}$ может быть заменено $T_{1(0)}^2$, а величина $\Delta H_{\text{исп}}$ не отличается заметно от теплоты испарения чистого растворителя. Таким образом, из уравнения (6.17) следует, что

$$\Delta T_{\text{кип}} = \left(RT_{1(0)}^2 / \Delta H_{\text{исп}} \right) N_2.$$

Выразим концентрацию раствора через моляльность C_m . Пусть раствор содержит n молей растворенного вещества в 1000 г растворителя. В этом случае $n_2 = C_m$. Если молярная масса растворителя M_1 , то $N_2 = n_2 / (1000 / M_1 + C_m)$. В разбавленном растворе можно пренебречь величиной C_m по сравнению с $1000 / M_1$, тогда $N_2 = C_m M_1 / 1000$. Отсюда

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_{1(0)}^2}{1000 \Delta H_{\text{исп}}} C_m M_1 = \frac{RT_{1(0)}^2}{1000 l} C_m = K_3 C_m, \quad (6.18)$$

где l – удельная теплота испарения растворителя; $K_3 = RT_{1(0)}^2 / 1000 l$ – постоянная величина – эбуллиоскопическая константа, которая характеризует свойства растворителя.

Из уравнения (6.18) следует, что повышение температуры кипения разбавленного раствора не зависит от природы растворенного вещества, а определяется только природой растворителя и моляльностью. Таким образом, величина K_3 характеризует повышение температуры кипения раствора, содержащего 1 моль любого вещества в 1000 г растворителя. В действительности K_3 может и не быть равной повышению температуры кипения моляльного раствора, так как при такой концентрации необязательно сохраняются свойства разбавленного раствора. Поэтому K_3 обычно определяют экстраполяцией на нулевую концентрацию отношения $\Delta T_{\text{кип}} / C_m$. Уравнение (6.18) было подтверждено многочисленными опытными данными. Впоследствии

будет показано, что оно неприменимо в такой простой форме к растворам электролитов.

В качестве примера вычислим величину K_3 для воды ($T_{1(0)}=373$ К, а $l = 539$ кал/г):

$$K_3 = \frac{1,985 \cdot 373^2}{1000 \cdot 539} = 0,512^\circ.$$

Из уравнения (6.18) следует, что измерения температур кипения растворов могут служить для определения молекулярной массы растворенного вещества (эбуллиоскопический метод). Если масса растворителя m_1 , а растворенного вещества с молекулярной массой M_2 – m_2 , то моляльность

$$C_m = \frac{m_2}{M_2 m_1} 1000, \text{ откуда } M_2 = K_3 \frac{m_2 1000}{\Delta T_{\text{кин}} m_1}.$$

Другим следствием понижения давления пара раствора нелетучим растворенным веществом является то, что температура замерзания раствора становится ниже, чем чистого растворителя. Температура замерзания чистого растворителя определяется условием равенства давления его пара над жидкой и твердой фазами. Если при замерзании раствора выделяется чистый растворитель, то давление пара над раствором также должно быть равно давлению растворителя в твердом состоянии. Как видно из рис. 6.4, это приводит к понижению температуры замерзания раствора.

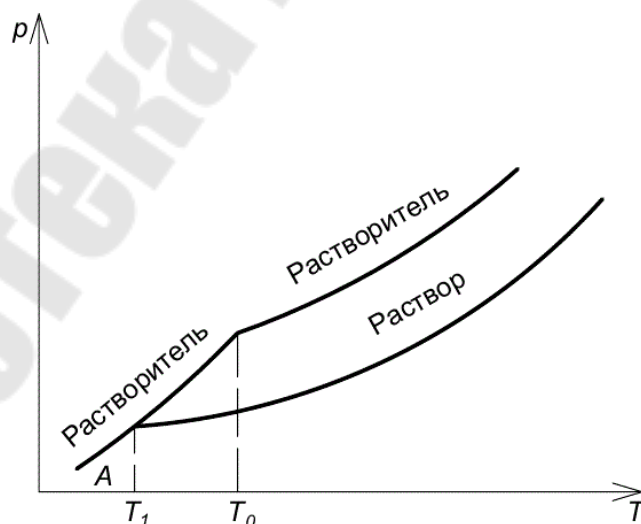


Рис. 6.4. Понижение температуры замерзания раствора

Используя такие же соображения, как при выводе уравнения (6.18), легко получить из уравнения $d \ln N_1 / dT = \Delta H_{пл} / RT^2$ выражение для понижения температуры кристаллизации (замерзания):

$$\Delta T_{кр} = \frac{RT_{1(0)}^2}{\Delta H_{пл}} N_2 \text{ и } \Delta T_{кр} = K_k C_m \quad (6.19)$$

где K_k – криоскопическая постоянная, т.е. понижение температуры замерзания моляльного раствора, определяемое уравнением

$$K_k = RT_{1(0)}^2 / 1000r,$$

здесь r – удельная теплота плавления растворителя; $T_{1(0)}$ – его температура плавления (замерзания).

Величина K_k зависит только от свойств растворителя. Поэтому понижение температуры замерзания разбавленных растворов в данном растворителе определяется только концентрацией растворенного вещества.

Применение уравнения (6.19) может быть показано на примере железа, теплота плавления которого составляет 62,74 кал/г, а температура плавления $T_{1(0)} = 1812$ К и $K_k = 1,985 \cdot 1812^2 / (1000 \cdot 62,74) = 101,5$ К.

Таким образом, если из расплава кристаллизуется чистое железо, то понижение температуры плавления в расчете на 1 моль растворенного вещества в 1000 г железа должно составлять 101,5 °С. Это наблюдается с известным приближением для растворов серы и бора в железе ($M(S) = 32$ г/моль, $M(B) = 10,82$ г/моль).

В случае 1%-ного раствора серы в железе экспериментально найденное понижение температуры плавления раствора составляет 30°. Моляльность такого раствора $C_m = 10:32 \approx 0,31$ и $\Delta T_{кр} = 101,5 \cdot 0,31 = 32$ К.

В случае 1% раствора бора в железе температура плавления раствора понижается на 90 К, моляльность $C_m = 10:10,82 = 0,92$ и $\Delta T_{кр} = 101,5 \cdot 0,92 = 93,4$ К.

Уравнение (6.19) также может быть использовано для определения молекулярной массы растворенного вещества (криоскопический метод):

$$M_2 = K_k \frac{m_2 1000}{\Delta T_{кр} m_1}$$

6.4.4. Закон действующих масс для разбавленных растворов

Пусть вещества А, В и D находятся в растворе:



Запишем выражения для химических потенциалов веществ А, В и D при равновесии:

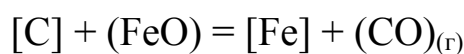
$$\psi_A^0 + RT \ln C_A + \psi_B^0 + RT \ln C_B = 2\psi_D^0 + 2RT \ln C_D$$

где C_A , C_B и C_D , – концентрации. Отсюда

$$\ln \frac{C_D^2}{C_A C_B} = -\frac{2\psi_D^0 - \psi_A^0 - \psi_B^0}{RT}$$

Так как величины ψ^0 зависят только от T , то при постоянной температуре $C_D^2 / (C_A C_B) = K$.

Таким образом, для разбавленных растворов закон действующих масс применим в таком же виде, как и для идеальных газов. Для разбавленных растворов концентрации, выраженные различными способами, пропорциональны друг другу, поэтому при любом способе их выражения величина K остается постоянной. Разумеется, что как численные значения K , так и величины изменения свободной энергии при реакции (например, стандартные величины ΔG^0) зависят от выбранных единиц концентрации. В качестве стандартных могут быть выбраны растворы различных концентраций, например моляльный 1%- или 0,1%-ный. Если концентрация выражается в массовых процентах, то часто ΔG^0 относят к реакции в растворе, где все участники реакции имеют концентрации, равные 1%, а остальное составляет растворитель. Закон действующих масс в приведенной выше форме применим и для реакции в системах, состоящих из нескольких фаз, если они являются разбавленными растворами. Например, важнейшая реакция сталеплавильного производства – обезуглероживание – протекает с участием двух жидких фаз (сталь и шлак) и газовой:



Выражая концентрации в массовых процентах и считая растворы С в железе и FeO в шлаке разбавленными, найдем, что при равновесии

$$\psi_{[C]}^0 + RT \ln[C] + \psi_{(FeO)}^0 + RT \ln(FeO) = \psi_{[Fe]}^0 + RT \ln[Fe] + \mu_{CO}^0 + RT \ln p_{CO}.$$

Принимая во внимание, что $[Fe] \approx 100$, введем эту постоянную величину в константу равновесия, тогда

$$K = p_{CO} / [CO](FeO)$$

Оксид углерода (II) может выделяться с достаточной скоростью из расплавленной стали, если ее давление составляет примерно 1 атмосферу. При высоких температурах и сильном перемешивании стали пузырями CO система металл – шлак – газ близка к равновесию. При этих условиях величина [C] в «кипящей» ванне определяется концентрацией FeO в шлаке.

В ряде случаев (например, при выплавке трансформаторной стали) необходимо достичь очень низкой концентрации углерода 0,002 – 0,003 %. Из приведенного уравнения видно, что для этого следует понижать p_{CO} . Применение вакуумных печей в современной металлургии позволяет выплавлять железо и сталь с минимальным содержанием углерода.

Рассмотрим реакцию, в которой наряду с разбавленным раствором участвуют вещества (одно или несколько) в твердом состоянии, например

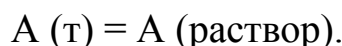


Свободная энергия твердого тела G_A зависит только от температуры, поэтому при равновесии

$$G_A + \psi_B^0 + RT \ln C_B = \psi_D^0 + RT \ln C_D \text{ и } K = C_D / C_B.$$

Отсюда видно, что равновесие не зависит от количества твердого тела, представляющего собой избыточную фазу (концентрация А не входит в выражение K).

Процесс растворения твердого тела в жидкости можно рассматривать как реакцию



Если образующийся раствор – разбавленный, то константа равновесия численно равна растворимости, т.е. $K = C_A$.

В соответствии с этим зависимость растворимости от температуры может быть выражена уравнением

$$d \ln C_A / dT = \Delta H / RT^2 .$$

Если растворение сопровождается поглощением тепла ($\Delta H > 0$), то растворимость увеличивается, при растворении выделяется тепло, растворимость увеличивается при повышении температуры. Наоборот, если при растворении выделяется тепло, то растворимость уменьшается при повышении температуры.

6.4.5. Закон распределения

Рассмотрим процесс перехода вещества из одной фазы в другую. При равновесии оно распределяется между этими фазами, например, двумя несмешивающимися жидкостями в определенном отношении. Если оба раствора разбавленные, то химический потенциал вещества в первой и второй фазах выражается уравнениями:

$$m_I = \psi_I^\circ + RT \ln C_I \text{ и } m_{II} = \psi_{II}^\circ + RT \ln C_{II}$$

При равновесии $m_I = m_{II}$, $\ln \frac{C_I}{C_{II}} = \frac{\psi_{II}^\circ - \psi_I^\circ}{RT}$, и, следовательно, при постоянной температуре отношение

$$L = \frac{C_I}{C_{II}}, \quad (6.20)$$

называемое *коэффициентом распределения*, является постоянной величиной, не зависящей от концентрации вещества в обеих жидкостях. Величины C_1 и C_2 могут изменяться (например, при удалении вещества или разбавлении), но их отношение при равновесии должно оставаться постоянным. Оно определяется природой растворителей и растворенного вещества и температурой. Последняя зависимость, как и для константы равновесия, определяется уравнением

$$\frac{d \ln L}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

где ΔH – изменение энтальпии при переходе растворенного вещества из второй жидкости в первую.

Соотношение (6.20) является выражением закона распределения. Этот закон относится не только к распределению вещества между жидкостями, но имеет значительно более общий характер. Так,

рассмотренный выше закон Генри является частным случаем закона распределения. Этот важный закон был сформулирован и разработан В. Нернстом, А. Яковкиным, Н. А. Шиловым.

В форме, выражаемой уравнением (6.20), закон распределения справедлив, если растворённое вещество имеет одинаковую молекулярную массу в обеих жидкостях. В случае ассоциации или диссоциации так же, как и в выражении закона Генри, необходимо учесть изменение молекулярной массы растворённого вещества. Если в жидкости она равна M_I , а во второй M_{II} , то уравнение (6.20) принимает следующий вид:

$$L = \frac{C_1^{M_I}}{C_2^{M_{II}}}$$

Как следует из приведенного вывода, закон распределения в виде уравнения (6.20) соблюдается лишь для разбавленных растворов.

Закон распределения имеет большое значение для анализа металлургических процессов. Чугун и шлак, сталь и шлак, шлак и штейн представляют собой пары несмешивающихся жидкостей, между которыми распределяются различные растворяющиеся в них элементы или соединения. Это явление используют для рафинирования расплавленных металлов от вредных примесей. Например, сталь очищают от серы, фосфора и кислорода при помощи жидкого шлака, в который переходят эти элементы. Распределение серы между железом и шлаком, состоящим только из окислов железа при 1600 °С, характеризуется отношением

$$(\%S)/[\%S] = L_S \approx 4$$

Металлургические шлаки представляют собой растворы, состоящие из различных оксидов (CaO, FeO, SiO₂ и др.), а не однокомпонентную жидкость. Поэтому L_S зависит от состава шлака. Далее будет показано, что L_S увеличивается при уменьшении (FeO) и (SiO₂).

Снижение концентрации серы в шлаке должно привести и к уменьшению её содержания в стали. Например, путём окисления серы при продувке шлака кислородом, увеличение количества жидкого шлака в печи или его скачивание с последующим наведением свежего шлака можно достаточно полно очистить сталь от серы. Закон распределения описывает также равновесие между разбавленными твёрдыми растворами или жидким и твёрдым растворами, например распределение примесей между твёрдой и жидкой фазами при кристал-

лизации. Это явление эффективно используется для очистки материалов методом зонной плавки.

Различные отрасли техники (атомная энергетика, полупроводниковая электроника, жаропрочные материалы) требуют производства очень чистых металлов. О необходимой степени чистоты материалов, применяемых в ряде специальных случаев, можно судить по используемому для их оценки способу выражения концентрации – число атомов примеси на 10^6 атомов основного металла (p.p.m. – parts per million, т.е. число частей на миллион).

Обычные методы выплавки и рафинирования не обеспечивают получения металлов со столь низкими концентрациями примесей. В связи с этим получили распространения новые способы производств, к числу которых относится выплавка и разливка металлов и сплавов в вакууме, рафинирование металла водородом для удаления из него следов углерода, серы, кислорода, электрошлаковый переплав и др.

Одним из наиболее эффективных методов глубокой очистки материалов является зонная плавка, изобретённая в 1952 г В. Пфаном. Метод основан на явлении распределения примеси между контактирующими в процессе плавления твёрдой и жидкой фазами. В этом случае закон распределения имеет вид $L = C_{(Т)}/C_{(Ж)}$, где $C_{(Т)}$ и $C_{(Ж)}$ – концентрации примеси в твёрдой и жидкой фазах при равновесии.

Часто величину L называют коэффициентом распределения. Если $L < 1$, то при плавлении материала образующаяся жидкость обогащается примесью, а равновесная твёрдая фаза очищается от этой примеси. В реальных условиях распределение примеси в соответствии с величиной L имеет место лишь в тонких слоях жидкой и твёрдой фаз, где успевает установиться равновесие. Вообще же распределение характеризуется величиной эффективного коэффициента L' , которая зависит от условий затвердевания и скорости перемещения зоны расплавленного металла.

Схематически процесс зонной очистки металлического стержня, содержащего равномерно распределённую примесь при концентрации C_0 , при помощи передвигающегося кольцевого нагревателя H (например, индуктора высокочастотного генератора) показан на рис. 6.5. Сначала расплавляют узкую зону, совпадающую с левым концом стержня. Так как эта зона слева не контактирует с твёрдой фазой, то концентрация примеси в ней остаётся равной C_0 . Незначительное передвижение нагревателя в правую сторону приведёт к кристаллизации металла слева от нагревателя и перемещению расплавленной зоны в

правую сторону. В первой порции затвердевшего металла концентрация примеси составит $C = L' C_0$, и, так как $L' < 1$, она будет меньше исходной. Дальнейшее перемещение расплавленной зоны приводит к увеличению концентрации примеси в жидкости и накоплению примеси в правом конце стержня. Многократное прохождение зоны вдоль стержня приводит к глубокой очистке металла и достижению особых свойств.

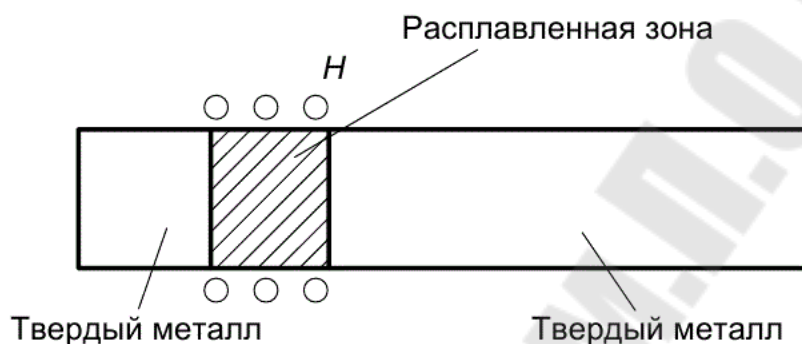


Рис.6.5. Схема зонной плавки

Примером может служить очистка германия, используемого в качестве полупроводникового материала. Присутствие в этом металле ничтожных количеств меди, железа, никеля резко изменяет его проводимость и делает непригодным для применения в радиотехнических устройствах. Очистка зонной плавкой снижает содержание указанных элементов до концентрации, меньшей, чем один атом примеси на 10^{10} атомов германия.

6.5. Совершенные растворы

В металлургии часто применяют концентрированные растворы, например штейны, шлаки, сплавы. Поэтому необходимо знание свойств таких растворов, и в первую очередь зависимости химического потенциала компонента от состава раствора. Для этого сначала рассмотрим идеализированный раствор, в котором компоненты очень близки по своим физико-химическим свойствам. Более или менее подобны таким растворам расплавы близких по своей природе веществ (Fe – Ni, FeO – MnO). Такие идеализированные растворы называются *совершенными*. Их характерной чертой является то, что благодаря близости свойств компонентов, они образуются без теплового эффекта и без изменения объема ($\Delta H = 0$ и $\Delta V = 0$). Вследствие этого, например, в случае бинарного раствора, содержащего n_1 молей первого

компонента и n_2 – второго, энтальпия H и объем V выражаются уравнениями

$$\begin{aligned} H &= n_1 H_1^0 + n_2 H_2^0; \\ V &= n_1 V_1^0 + n_2 V_2^0 \end{aligned} \quad (6.21)$$

Из уравнения (6.21) следует, что парциальные молярные энтальпии компонентов

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_1}\right)_{n_2} = H_1^0 \text{ и } \left(\frac{\partial H}{\partial n_2}\right)_{n_1} = H_2^0$$

соответственно равны их энтальпиям в виде чистых веществ, например в виде чистых жидкостей.

Образование раствора является самопроизвольным процессом, сопровождающимся уменьшением свободной энергии системы.

Так как для совершенного раствора $\Delta H = 0$, то из уравнения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ следует, что $\Delta G = -T\Delta S$, т.е. тенденция к образованию такого раствора определяется только увеличением энтропии. Отсюда также следует, что в отличие от величин H и V свободная энергия и энтропия при образовании совершенного раствора неаддитивны. Очевидно, энтропия раствора определяется уравнением

$$S = n_1 S_1^0 + n_2 S_2^0 + \Delta S,$$

где ΔS – энтропия смешения.

Изменение энтропии при образовании одного моля совершенного раствора может быть вычислено по уравнению:

$$\Delta S = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2),$$

где N_1 и N_2 – молярные доли компонентов.

Отсюда, учитывая, что для совершенного раствора $\Delta G = -T\Delta S$, соответствующее изменение свободной энергии

$$\Delta G = R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2).$$

Так как величины N_1 и N_2 меньше единицы, то ΔG всегда отрицательно, т.е. совершенный раствор образуется самопроизвольно при любых концентрациях.

В совершенном растворе для любого компонента i химический потенциал выражается уравнением

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i.$$

Для обоих компонентов бинарного совершенного раствора при любых концентрациях справедлив закон Рауля:

$$p_1 = p_1^0 N_1 \text{ и } p_2 = p_2^0 N_2.$$

Таким образом, в отличие от разбавленных растворов, где растворитель и растворенное вещество подчиняются различным законам, в совершенных растворах все компоненты при любых концентрациях подчиняются одному и тому же закону, а именно закону Рауля. Это позволяет определить совершенный раствор как раствор, все компоненты которого подчиняются закону Рауля в широком интервале температур и давлений.

Законы разбавленных растворов верны для любых веществ, однако лишь при большом разбавлении. Законы совершенных растворов справедливы для некоторых веществ, но при любых концентрациях. Заметим, что разбавленные растворы можно рассматривать как совершенные в отношении растворителя. Действительно, смешение растворителя с таким раствором происходит без теплового эффекта; выражения для химического потенциала и давления пара растворителя совпадают с соответствующими выражениями для компонентов совершенных растворов.

Полученные выше соотношения позволяют рассмотреть некоторые конкретные равновесия для совершенных растворов подобно тому, как это было сделано для разбавленных растворов.

6.5.1. Давление пара

Закон Рауля позволяет выразить связь между давлением пара совершенного бинарного раствора и его составом в виде простого уравнения. Поскольку общее давление пара над раствором $p_{\text{общ}}$ равно сумме давлений паров компонентов p_1 и p_2 , то $p_{\text{общ}} = p_1^0 N_1 + p_2^0 N_2$ или, учитывая, что $N_1 = 1 - N_2$, $p_{\text{общ}} = p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0) N_2$.

Следовательно, при постоянной температуре давление пара над таким раствором является линейной функцией его состава. Из закона Рауля следует, что парциальные давления компонентов также линейно зависят от состава. Это иллюстрирует рис. 6.6, на котором представлена диаграмма давление пара – состав для бинарного совершенного раствора.

6.5.2. Закон действующих масс

Пусть в гомогенном совершенном растворе протекает реакция

A (раствор) = 2B (раствор).

При равновесии $\mu_A = 2\mu_B$ или $\mu_A^0 + RT \ln N_A = 2\mu_B^0 + RT \ln N_B$.
После преобразования найдем, что $\ln(N_B^2/N_A) = f(T)$ или что $N_B^2/N_A = K$.

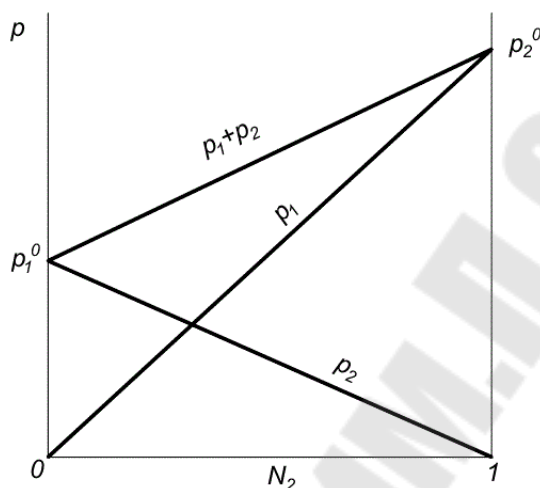


Рис. 6.6. Графическое выражение закона Рауля

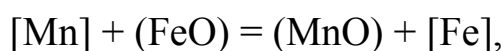
Таким образом, для реакций между компонентами совершенных растворов справедлив закон действующих масс. При этом концентрации реагирующих веществ должны быть выражены в молярных долях. Напомним, что в случае разбавленных растворов закон действующих масс справедлив при любом способе выражения концентрации.

Так как $\mu_i^0 = G_i^0$, то для рассмотренной выше реакции

$$\Delta G^0 = 2G_B^0 - G_A^0 = -RT \ln K.$$

Отсюда следует, что константа равновесия для реакции, протекающей в совершенном растворе, может быть вычислена из данных о свободных энергиях компонентов.

Ряд важных металлургических реакций протекает при взаимодействии двух растворов – металлического и шлакового. Если эти растворы близки по свойствам совершенным растворам, то целесообразно выражать концентрации в обеих фазах в молярных долях. Это относится, например, к реакции распределения марганца между железом и расплавом FeO – MnO:

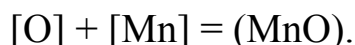


где равновесие определяется условием:

$$\mu_{[\text{Mn}]}^0 + RT \ln N_{[\text{Mn}]} + \mu_{(\text{FeO})}^0 + RT \ln N_{(\text{FeO})} = \mu_{(\text{MnO})}^0 + RT \ln N_{(\text{MnO})} + \mu_{[\text{Fe}]}^0 + RT \ln N_{[\text{Fe}]}.$$

Отсюда следует, что $K = N_{(\text{MnO})} / N_{[\text{Mn}]} N_{(\text{FeO})}$, так как $N_{[\text{Fe}]} = 1$.

В ряде случаев в реакции принимает участие компонент шлака, находящийся в нем в большой концентрации, в то время как его содержание в металле очень мало. Примером может служить раскисление железа марганцем с образованием расплава FeO – MnO:



Здесь металлический раствор можно считать разбавленным относительно кислорода, а шлаковый – совершенным относительно MnO и, следовательно, при равновесии

$$\mu_{[\text{O}]}^0 + RT \ln N_{[\text{O}]} + \mu_{[\text{Mn}]}^0 + RT \ln N_{[\text{Mn}]} = \mu_{(\text{MnO})}^0 + RT \ln N_{(\text{MnO})}.$$

Очевидно, для вычисления K в подобных случаях, кроме табличных данных о термодинамических функциях чистых компонентов, необходимы данные и для компонентов в растворенном состоянии при одной (стандартной) концентрации.

Для того чтобы рассчитать выход реакции между совершенными растворами, например потерю марганца при взаимодействии железа с окислительным шлаком, следует из таблиц стандартных величин найти величину ΔG_{298}^0 для реакции между чистыми веществами и определить K для температуры 298 К из соотношения

$$\Delta G_{298}^0 = -4,575 \cdot 298 \lg K.$$

Затем можно вычислить величину K для интересующей нас температуры, пользуясь известным уравнением $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$, учитывая, что в величину ΔH должны войти теплоты фазовых и агрегатных превращений.

6.5.3. Растворимость

Процесс растворения твердого тела в жидкости можно представить уравнением

$$A (\text{тв}) = A (\text{р}).$$

Если образующийся раствор совершенный, то, согласно закону действующих масс, в этом случае $N_A = K$ и, следовательно, каждой температуре соответствует определенная растворимость, т.е.

$$d \ln N_A / dT = \Delta H / RT^2,$$

где ΔH – изменение энтальпии при растворении.

Величина ΔH представляет собой сумму теплот плавления $\Delta H_{пл} = c$ и смешения образовавшейся жидкости с раствором $\Delta H_{см}$. В случае совершенного раствора теплота смешения равна нулю и, таким образом, теплота растворения равна теплоты плавления и

$$d \ln N_A / dT = c / RT^2.$$

Следует отметить, что применение законов идеальных растворов к реакциям в системах металл – шлак или штейн – шлак (штейн – промежуточный продукт при получении некоторых цветных металлов из их сульфидных руд, а также сплав сульфида железа FeS с сульфидом получаемого металла, например, Cu_2S) наталкивается на значительные трудности, которые заключаются прежде всего в том, что эти расплавы являются многокомпонентными системами, в которых имеет место сложное взаимодействие между различными составляющими. Вследствие такого взаимодействия, особенно в шлаках, где присутствуют как основные, так и кислотные оксиды, которые могут образовывать друг с другом различные соединения, практически невозможно определить действительные концентрации компонентов в расплавах при равновесии.

6.6. Реальные растворы

Реальные растворы не обладают свойствами совершенных растворов и для них не соблюдается закон Рауля. На рис. 6.7 представлены зависимости давления пара от состава для двух реальных растворов. Прямые штриховые линии соответствуют давлению пара, которое наблюдалось, если бы растворы были совершенными. На рис. 6.7. (а) показаны положительные отклонения, при которых давление пара выше, чем для совершенного раствора такой же концентрации, а на рис. 6.7.(б) – отрицательные отклонения, где давление пара меньше, чем для совершенного раствора.

Наличие положительных отклонений показывает, что образование раствора затруднено по сравнению с совершенным. При больших положительных отклонениях жидкости расслаиваются. Отрицатель-

ные отклонения указывают на более сильную тенденцию к образованию раствора, чем в случае совершенного раствора. Это означает, что имеются дополнительные причины, облегчающие образование раствора.

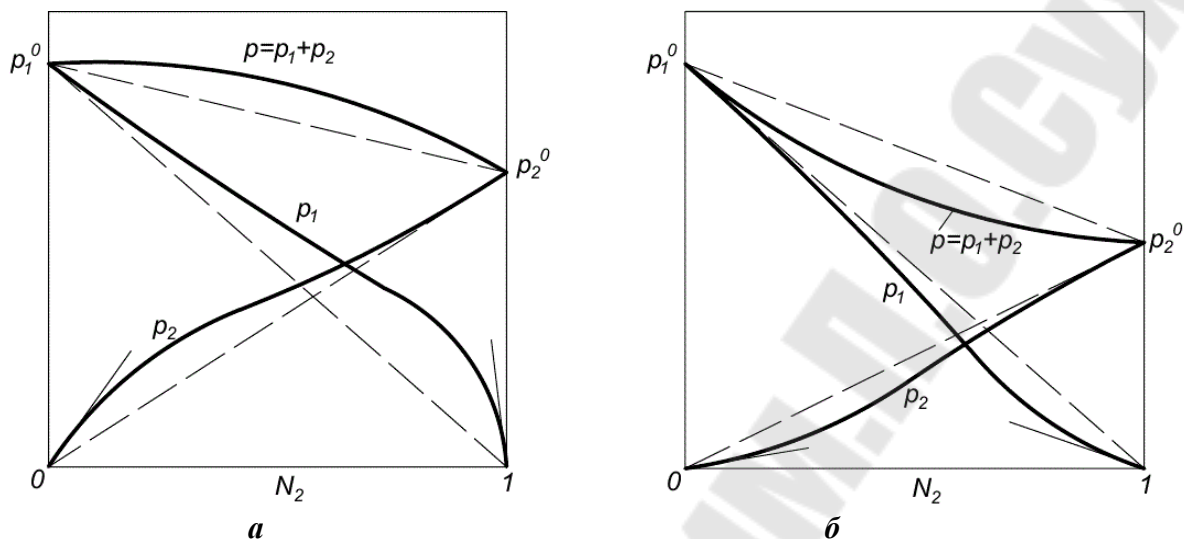


Рис. 6.7. Положительные (а) и отрицательные (б) отклонения от закона Рауля, касательные к кривым указывают области применимости закона Генри

Так как изменение свободной энергии выражается уравнением $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, то отклонения в поведении реальных растворов от совершенных могут определяться как тем, что $\Delta H = 0$, так и тем, что изменение энтропии при смещении не подчиняется уравнению

$$\Delta S_{\text{сов}} = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2).$$

Часто отклонение в поведении реальных растворов от идеальных законов обусловлены наличием теплоты смещения ($\Delta H \neq 0$).

В этом случае при положительном отклонении имеет место поглощение тепла при образовании раствора, а при отрицательных – выделение тепла. Растворы, образование которых сопровождается тепловым эффектом, а величина ΔS такая же как для совершенных, называются *регулярными*.

6.7. Термодинамическая активность

Приведенные ранее соотношения для идеальных растворов не могут быть непосредственно использованы для вычислений равновесий, в которых участвуют реальные растворы. Так, один из основных законов химии – закон действующих масс – не выполняется в реальных растворах, поскольку константа равновесия оказывается непосто-

янной величиной и зависит от концентрации. Построение общей теории реальных растворов невозможно ввиду их разнообразия и сложности. Как было показано, в случае идеальных растворов из измерений одного из свойств (например, давления пара) предсказываются другие свойства. Важно найти способ сохранить такую возможность и для реальных растворов. В связи с этим в теории возникла задача разработать метод, который позволил бы связать различные свойства реальных растворов.

Разумеется, при помощи такого метода невозможно абсолютное предсказание свойств растворов, а возможно лишь относительное предсказание некоторых свойств, если какое-либо одно из них известно из опыта. Например, если известно давление пара над растворами как функция состава, то можно вычислить такие характеристики, как распределение компонентов между фазами, растворимость, равновесие при химических реакциях и т. д. В качестве функции, связывающей свойства растворов друг с другом, Льюисом была предложена новая величина – *термодинамическая активность*.

В классической термодинамике такая связь между различными функциями выражалась при помощи уравнения состояния. Это уравнение, однако, нецелесообразно использовать для описания жидких и твердых растворов. Таким образом, применительно к реальным растворам задача состоит в том, чтобы по любому свойству иметь возможность предсказать все остальные. При этом возникает вопрос, какую характеристику раствора принять за основную. Такая характеристика должна удовлетворять следующим требованиям:

1) через нее должны просто выражаться все термодинамические свойства растворов;

2) в предельных случаях (для идеальных растворов) она должна совпадать с концентрацией, а в реальных растворах показывать степень их отклонения от идеальности;

3) с ее помощью желательно сохранить форму уравнений, выражающих законы идеальных растворов.

Химический потенциал удовлетворяет первому требованию и удобен для решения задач в общем виде. Однако его использование в качестве табличной величины и для численных расчетов неудобно. Это связано с тем, что выражения для химического потенциала компонента содержат член $RT \ln N_i$ или $RT \ln C_i$, и поэтому, когда концентрация стремится к нулю, то μ_i стремится к минус бесконечности.

Выбрать в качестве основной характеристики давление пара компонента p_i также невозможно, поскольку их значения очень малы и измерение затруднено.

Всем перечисленным требованиям удовлетворяет термодинамическая активность a . Так как все термодинамические свойства компонентов раствора выражаются через химический потенциал, то целесообразно в случае реальных растворов сохранить для этой величины такое же определение, как и для идеальных. Напомним соответствующие соотношения для совершенных и разбавленных растворов:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i \text{ и } \mu_i = \psi_i^0 + RT \ln C_i$$

Сохраняя форму этих уравнений, определим химический потенциал компонента в реальном растворе соотношением

$$\mu_i = \mu_i^{cm} + RT \ln a_i. \quad (6.22)$$

Таким образом, активность представляет собой такую величину, через которую химический потенциал компонента реального раствора выражается так же, как величины μ_i в идеальных растворах через концентрацию (N_i или C_i), и, следовательно, для совершенных и разбавленных растворов a_i совпадает с N_i или C_i .

Из уравнения (6.22) следует, что если $a_i = 1$, то $\mu_i = \mu_i^{cm}$, где μ_i^{cm} – химический потенциал компонента в стандартном состоянии. Таким образом, в стандартном состоянии активность компонента равна единице. Для совершенных растворов $\mu_i^{cm} = \mu_i^0$, а для разбавленных $\mu_i^{cm} = \psi_i^0$.

Из сказанного видно, что функция a_i вводится формально. Покажем, что a_i пропорциональна упругости пара компонента.

Если какой-либо компонент находится в жидкости и в газовой фазе над ней, то при равновесии

$$\mu_i(\text{ж}) = \mu_i(\text{г}) = \mu_i^0(\text{г}) + RT \ln p_i.$$

Для стандартного состояния, как и для любого другого, также можно записать

$$\mu_i^{cm} = \mu_i^0(\text{г}) + RT \ln p_i^{cm}.$$

Вычитая из первого уравнения второе, найдем

$$\mu_i(\text{ж}) - \mu_i^{cm} = RT \ln(p_i / p_i^{cm}).$$

Сопоставление этого результата с уравнением (6.22) показывает, что $RT \ln a_i = RT \ln(p_i/p_i^{cm})$ и, следовательно, через активность выражается работа изотермического обратимого переноса одного моля компонента из стандартного состояния в другое состояние, в котором давление пара компонента равно p_i при условии, что газовая фаза идеальна.

Кроме того, отсюда следует соотношение

$$a_i = p_i/p_i^{cm}, \quad (6.23)$$

которое позволяет определить активность данного компонента в растворе как отношение давления пара этого компонента над раствором к давлению его пара в стандартном состоянии. Активность пропорциональна давлению пара (p_i^{cm} – постоянная величина) и поэтому характеризует тенденцию компонента покинуть данную фазу.

Из уравнения (6.23) следует, что активность является безразмерной величиной.

Приведенное рассмотрение основано на предположении об идеальности газовой фазы. Для практики металлургических расчетов такое предположение является достаточно хорошим приближением. В общем случае (например, при высоких давлениях) вместо парциального давления газа вводится понятие летучести компонента. Тогда уравнение (6.23) сохраняется для систем с реальной газовой фазой при условии замены давления на летучесть.

6.7.1. Выбор стандартного состояния

Для растворов разных типов удобно выбирать и различные состояния в качестве стандартных. Вообще стандартное состояние следует выбирать так, чтобы в условиях, когда поведение реального раствора становится таким же, как идеального, активность совпадала бы с концентрацией и сохранялась бы форма уравнений, характеризующих термодинамические свойства идеальных растворов.

Для совершенных растворов

$$p_i = p_i^0 N_{ii} \text{ или } N_{ii} = p_i/p_i^0.$$

Сопоставление этого соотношения с уравнением (6.23) показывает, что активность может совпадать с молярной долей, только если $p_i^{cm} = p_i^0$. Таким образом, для растворов, близких к совершенным, в качестве стандартного состояния принимается чистый компонент, и в этом случае

$$a_i = p_i / p_i^0. \quad (6.24)$$

Отсюда ясно, что активность компонента в растворах, близких к совершенным, всегда меньше единицы, и только для компонента, находившегося в чистом состоянии, $a_i = 1$. Из уравнения (6.24) очевидно, что для совершенного раствора активность равна молярной доле. Если поведение раствора отклоняется от совершенного, то $a_i \neq N_i$. Степень этого отклонения определяется величиной коэффициента активности (γ_i):

$$a_i / N_i = \gamma_i. \quad (6.25)$$

В случае совершенных растворов $\gamma_i = 1$ и $a_i = N_i$. Для реальных растворов коэффициент активности может быть как меньше единицы (отрицательные отклонения), так и больше ее (положительные отклонения). Если для реальных растворов вместо молярной доли использовать активность, то закон Рауля сохраняет свою форму $p_i = p_i^0 a_i$.

Таким образом, введение новой функции активности является формальным приемом, упрощающим термодинамические соотношения и позволяющим проводить расчеты равновесий с участием реальных растворов. Понятие активности само по себе не вскрывает механизма межчастичного взаимодействия в растворах, его недостаточно для полного описания системы, которое возможно лишь на основе молекулярно-статистических представлений. Однако измерения активности полезны как для решения конкретных задач, так и для систематизации опытных данных, необходимых для развития теории растворов.

Измерения активности дают возможность оценить отклонения в поведении реальных растворов от идеальных. В современной литературе экспериментальные данные по равновесиям излагаются преимущественно в терминах активности.

В разбавленных растворах, как указывалось ранее, для растворителя выполняется закон Рауля: $p_1 = p_1^0 N_1$, а для растворенного вещества закон Генри: $C_i = z_i p_i$.

В случае растворов, близких к разбавленным, для растворителя в качестве стандартного состояния целесообразно принять этот компонент в чистом состоянии. При этом, как и для растворов, близких к совершенным, закон Рауля для растворителя может быть распространен на концентрированные растворы при условии замены молярной доли активностью, т.е. $p_1 = p_1^0 a_1$.

Для растворенного вещества выбор стандартного состояния должен быть сделан таким образом, чтобы в растворе любой концентрации соблюдался закон Генри. Сопоставление уравнения (6.23) $p_i = p_i^{cm} a_i$ с уравнением $C_i = z_i p_i$ показывает, что для этого необходимо, чтобы $p_i^{cm} = 1/z_i$, т. е. давление пара растворенного вещества в стандартном состоянии должно быть численно равно обратной величине коэффициента Генри (z). При этом

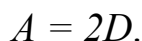
$$p_i = a_i / z_i. \quad (6.26)$$

В разбавленном растворе $a_i = C_i$, а при любых концентрациях закон Генри сохраняется при замене концентрации активностью. При рассмотрении таких растворов также вводится коэффициент активности, равный отношению a_i / C_i . В отличие от растворов, близких к совершенным, его принято обозначить буквой f_i , т. е. $a_i / C_i = f_i$.

По одному из определений следует, что *активностью называется величина, подстановка которой вместо концентрации в термодинамические уравнения делает последние применимыми для реальных растворов*. Однако, оно справедливо лишь для уравнений, непосредственно описывающих равновесие, но не для других термодинамических уравнений (например, уравнения для осмотического давления раствора или повышения температуры кипения раствора).

6.7.2. Применение активности

Рассмотрим закон действующих масс. Пусть в реальном растворе имеет место реакция



При равновесии $\mu_A = 2\mu_D$. Согласно уравнению (6.22):

$$\mu_A = \mu_A^{ct} + RT \ln a_A = 2\mu_D^{ct} + 2RT \ln a_D.$$

Отсюда

$$\ln \frac{a_D^{ct}}{a_A^{ct}} = -\frac{2\mu_D^{ct} - \mu_A^{ct}}{RT} = f(T).$$

Следовательно, при постоянной температуре

$$a_D^2 / a_A = K_a \quad (6.27)$$

Это означает, что закон действующих масс применим для реальных растворов, если вместо концентраций используют активности.

Будет ли числовое значение константы равновесия в разбавленных и концентрированных растворах одним и тем же? Обозначим концентрации компонентов в разбавленном растворе C_A^* и C_D^* . Тогда $(C_D^*)^2 / C_A^* = K_{разб}$. Вместе с тем при разбавлении активности становятся равными концентрации $a_A = C_A^*$ и $a_D = C_D^*$, откуда следует, что $K_a = K_{разб}$, т. е. константы равновесия имеют то же значение как для разбавленных, так и для концентрированных растворов.

Естественно, что если бы для последних растворов в выражении закона действующих масс использовались концентрации, то отношение C_D^2 / C_A не было бы постоянным и зависело бы от концентрации. Это вызвано тем, что вследствие особенностей межчастичного взаимодействия в различных реальных растворах концентрация отличается от активности.

Так как закон распределения по существу является частным случаем закона действующих масс, то его формулировку можно распространить и на реальные растворы, если заменить концентрации C_i на активности a_i :

$$K_a = a_{i(I)} / a_{i(II)}. \quad (6.28)$$

В качестве примера можно привести распределение фосфора между железом и серебром, которые не смешиваются в жидком состоянии:

$$K_a = \frac{a_{P(Fe)}}{a_{P(Ag)}} = \frac{[P]_{Fe} f_{P(Fe)}}{[P]_{Ag} f_{P(Ag)}}.$$

Существенным условием надежности определения активности растворенного вещества из данных о его распределении между двумя фазами является малость его концентрации в одной из фаз, вследствие чего его можно рассматривать как разбавленный раствор ($C_i = a_i$). Если это не так, то необходимо определение активности компонента в этой фазе каким-либо другим способом.

Так как растворимость фосфора в серебре весьма мала, то

$$a_{P(Ag)} = [P]_{Ag}, \quad f_{P(Ag)} = 1 \quad \text{и} \quad K_a = \frac{[P]_{Fe} f_{P(Fe)}}{[P]_{Ag}}.$$

При сильном разбавлении $K_a = [P]_{Fe}^* / [P]_{Ag}^*$. Поэтому значение константы распределения определяют из измерений отношения $[P]_{Fe} / [P]_{Ag}$ для нескольких разбавленных растворов фосфора в железе с последующей экстраполяцией на нулевую концентрацию.

Сведения о величинах $f_{P(Fe)}$ полезны для совершенствования технологии дефосфорации стали.

6.7.3. Методы определения активности

Существует несколько методов определения активности и коэффициентов активности. Так, например, активность соли может быть определена по давлению пара растворителя над раствором, криоскопическим и эбуллиоскопическим методами, по осмотическому давлению. Эти методы для растворов электролитов и неэлектролитов полностью аналогичны. Кроме того, для определения активностей в растворах электролитов может быть использован метод измерения разности потенциалов на концах равновесной электрохимической цепи. Этот метод основан на законах электрохимической термодинамики. Во всех методах определения активности измеряемые величины в тех или иных координатах экстраполируют на нулевую концентрацию, где коэффициент активности равен единице.

Активности и коэффициенты активности, полученные различными методами, совпадают в пределах точности эксперимента. Это указывает на то, что термодинамический метод описания взаимодействия в растворах электролитов является правильным и самосогласованным.

6.7.4. Параметры взаимодействия

В реальных металлургических процессах химические превращения, как правило, происходят в многокомпонентных растворах. Например, стальная ванна является раствором многих неметаллов (C, S, P, O, H, N), а также легирующих элементов (Si, Mn, Cr и т. д.) в жидком железе.

Химический потенциал каждого компонента и, следовательно, его активность в таких растворах определяются не только его концентрацией, но и концентрациями и свойствами всех других растворенных веществ. Это необходимо учитывать при расчетах равновесий. Например, активность серы, растворенной в жидком железе, зависит от содержания в нем углерода, кремния и т. д. Присутствие C и Si

увеличивает коэффициент активности серы и, следовательно, способствует десульфурации стали, присутствие марганца уменьшает активность серы. Протекание процесса выделения (или растворения) карбидных или нитридных фаз при термической обработке стали определяется при данной температуре активностями образующих эти фазы металлов, углерода и азота, которые в свою очередь зависят от концентрации остальных компонентов твердого раствора. Для упрощения описания равновесий в подобных системах К. Вагнером и Д. Чипманом были введены так называемые параметры взаимодействия.

Разложение логарифма коэффициента активности растворенного вещества в ряд Тейлора по степеням молярных долей компонентов для разбавленных растворов, где молярная доля растворителя близка к единице, дает

$$\begin{aligned} \ln f_2(N_2, N_3, N_4 \dots) = & \ln f_2^0 + \\ & + \left[N_2 \frac{\partial \ln f_2}{\partial N_2} + N_3 \frac{\partial \ln f_2}{\partial N_3} + N_4 \frac{\partial \ln f_2}{\partial N_4} + \dots \right] + \\ & + \left[\frac{1}{2} N_2^2 \frac{\partial^2 \ln f_2}{\partial N_2^2} + N_2 N_3 \frac{\partial^2 \ln f_2}{\partial N_2 \partial N_3} + \dots \right]. \end{aligned} \quad (6.29)$$

Из этого уравнения следует, что при $N_3 = 0$, $N_4 = 0 \dots$ и $N_2 \rightarrow 0$ $\ln f_2 \rightarrow \ln f_2^0$, т. е. f_2^0 является предельным значением коэффициента активности вещества 2 в чистом растворителе (постоянная величина) и этот раствор (1 – 2) подчиняется закону Генри.

При обычных практических расчетах можно ограничиться в уравнении (6.29) лишь членами первого порядка. *Производные, входящие в эти члены, называются параметрами взаимодействия* (первого порядка). Они обозначаются следующим образом: $\varepsilon_2^{(2)} = \frac{\partial \ln f_2}{\partial N_2}$,

$$\varepsilon_2^{(3)} = \frac{\partial \ln f_2}{\partial N_3}, \quad \varepsilon_2^{(4)} = \frac{\partial \ln f_2}{\partial N_4} \dots$$

При этом уравнение (6.29) упрощается:

$$\ln f_2(N_2, N_3, N_4 \dots) = \ln f_2^0 + \varepsilon_2^{(2)} N_2 + \varepsilon_2^{(3)} N_3 + \varepsilon_2^{(4)} N_4 + \dots \quad (6.30)$$

В этом приближении логарифм коэффициента активности растворенного вещества 2 является линейной функцией концентрации. Параметр $\varepsilon_2^{(2)}$ характеризует зависимость коэффициента компонента 2

от его собственной концентрации, а параметры $\varepsilon_2^{(3)}$, $\varepsilon_2^{(4)}$... – от концентраций других растворенных веществ.

Из уравнения (6.30) следует, что при $N_3 = N_4 = \dots = 0$

$$\varepsilon_2^{(2)} N_2 = \ln \frac{f_2(N_2, N_3 = 0, N_4 = 0 \dots)}{f_2^0},$$

подобным же образом при $N_2 = N_4 = \dots = 0$

$$\varepsilon_2^{(3)} N_3 = \ln \frac{f_2(N_2 = 0, N_3, N_4 = 0 \dots)}{f_2^0} \text{ и т. д.}$$

Отсюда следует, что

$$\begin{aligned} \ln f_2(N_2, N_3, N_4 \dots) = & \ln f_2^0 + \ln \frac{f_2(N_2, N_3 = 0, N_4 = 0 \dots)}{f_2^0} + \\ & \ln \frac{f_2(N_2 = 0, N_3, N_4 = 0 \dots)}{f_2^0} + \ln \frac{f_2(N_2 = 0, N_3 = 0, N_4 \dots)}{f_2^0}. \end{aligned}$$

Сумма двух первых членов этого уравнения равна $\ln f_2(N_2, N_3=0, N_4=0 \dots)$. Обозначив отношения $f_2^{(i)}/f_2^0$ в остальных членах уравнения через $f_2^{(3)}$, $f_2^{(4)}$, ..., найдем, что

$$\ln f_2(N_2, N_3, N_4 \dots) = f_2(N_2, N_3 = 0, N_4 = 0 \dots) f_2^{(3)} f_2^{(4)} \dots \quad (6.31)$$

Первый множитель правой части уравнения (6.31) есть коэффициент активности компонента 2 в бинарном растворе 1 – 2 при концентрации N_2 , а остальные в растворах 1 – 2 – 3, 1 – 2 – 4, в которых $N_2 \rightarrow 0$.

Очень важно, что между параметрами взаимодействия различных компонентов раствора существует вполне определенная связь, которая в общем виде может быть записана:

$$\varepsilon_i^{(j)} = \varepsilon_j^{(i)}.$$

Уравнения (6.30) и (6.31) упрощаются при выборе в качестве состояния сравнения разбавленного раствора, для которого предельный коэффициент активности (для компонента 2) равен единице. В этом случае получим уравнения:

$$\ln f_2(N_2, N_3, N_4 \dots) = N_2 \varepsilon_2^{(2)} + N_3 \varepsilon_2^{(3)} + N_4 \varepsilon_2^{(4)} + \dots; \quad (6.32)$$

$$\ln f_2(N_2, N_3, N_4 \dots) = f_2^{(3)} f_2^{(4)} \dots \quad (6.33)$$

Как отмечалось, для разбавленных растворов величины концентраций, выраженных в любых единицах, пропорциональны между собой. Поэтому уравнения (6.32) и (6.33) справедливы, если концентрации выражены, например, в процентах по массе.

6.7.5. Расчеты равновесий в металлических растворах

В свое время широкое использование кислорода вызвало быстрое развитие конверторного производства стали. Наряду со значительным увеличением производительности при этом способе уменьшается содержание азота, который в обычных марках стали является вредной примесью. При воздушном дутье парциальное давление азота $p_{N_2} = 0,79$ ат (воздух содержит 79 мол. % N_2). Поэтому в соответствии с уравнением закона Генри (6.12) при 1600 °С равновесное содержание азота в железе $[N] = 0,043\sqrt{0,79} = 0,038$. Эта величина уменьшается при дутье, обогащенном кислородом. Если, например, оно содержит 40% O_2 и 60% N_2 , то $p_{N_2} = 0,6$ и $[N] = 0,043\sqrt{0,6} \approx 0,033\%$.

Азот, однако, не всегда является вредной примесью. В некоторых марках нержавеющей сталей он используется как легирующий элемент, заменяющий никель. Рассчитаем равновесные концентрации азота в легированном железе при 1600 °С и $p_{N_2} = 1$ атм. Очевидно, что, если давление азота не изменяется, его активность в легированном расплаве будет такой же, как в чистом железе. Вместе с тем появление атомов легирующих элементов, взаимодействие которых с азотом отличается от взаимодействия с железом, должно привести к изменению коэффициента активности азота. Это проявляется в изменении его концентрации в сплаве $[N]_{\text{спл}}$ по сравнению с концентрацией в чистом железе $[N]_{\text{Fe}}$. При постоянстве давления азота и, учитывая, что раствор разбавленный, получим

$$a_N = [N]_{\text{Fe}} = f_N^{\text{Cr}} [N]_{\text{спл}}$$

Проведем расчеты для железа, легированного Cr, Mn и Ni. Для сплава Fe–Cr–Mn в соответствии с уравнением (6.33)

$$a_N = [N]_{\text{Fe}} = f_N^{\text{Cr}} [N]_{\text{спл}}$$

Параметры взаимодействия при выражении концентрации в процентах и использовании десятичных логарифмов имеют значения: $\varepsilon_N^{\text{Cr}} = -0,42$, $\varepsilon_N^{\text{Mn}} = -0,02$, $\varepsilon_N^{\text{Ni}} = +0,01$ (при 1600 °С). Из определения величины ε следует, что $\ln f_2^{(i)} = \varepsilon_2^i N_i$. При указанном выборе концентраций $\lg f_2^{(i)} = \varepsilon_2^{(i)} [i]$. Например, $\lg f_N^{(\text{Cr})} = -0,042 [\text{Cr}]$. Таким образом, для сплава с $[\text{Fe}] = 80\%$, $[\text{Cr}] = 5\%$, $[\text{Mn}] = 15\%$, получим $\lg f_N(\text{N}, \text{Cr}, \text{Mn}) = -0,042 \cdot 5 - 0,02 \cdot 15 = -0,51$, т. е. $f_N = 0,31$. Учитывая, что $[\text{N}]_{\text{Fe}} = 0,043$, находим $0,043 = 0,031 [\text{N}]_{\text{спл}}$ и $[\text{N}]_{\text{спл}} = 0,139$. Мы видим, что для Cr и Mn величины ε_N отрицательны. В случае же никеля величина $\varepsilon_N^{\text{Ni}}$ положительна и составляет +0,01. Поэтому в сплавах железа, содержащих никель, концентрация азота при прочих равных условиях уменьшается. Вычислим $[\text{N}]_{\text{спл}}$ в расплаве с 70% Fe, 5% Cr и 25% Ni при указанных выше условиях $p_{\text{N}_2} = 1$ атм, 1600 °С:

$$\lg f_N(\text{N}, \text{Cr}, \text{Ni}) = -0,042 \cdot 5 + 0,01 \cdot 25 = +0,04.$$

Отсюда

$$f_N = 1,1 \text{ и } [\text{N}]_{\text{спл}} = 0,043/1,1 = 0,039\%.$$

Обычно, легирующие элементы, имеющие большое сродство к азоту, уменьшают коэффициент его активности в железе ($\varepsilon_N < 0$), элементы же, не образующие прочных нитридов, наоборот, повышают f_N ($\varepsilon_N > 0$). Такие элементы, как кремний, сильно взаимодействующие с железом, также увеличивают f_N . Влияние легирующих элементов на коэффициент активности углерода f_C в железе подобно их влиянию на f_N .

Вообще же при оценке влияния легирующих элементов на активность углерода, азота, серы и других неметаллов в жидком железе следует принимать во внимание также и сродство легирующих элементов к растворителю – железу. Так, кремний, образующий прочные силициды железа, повышает активность остальных растворенных веществ, как бы вытесняя их из раствора.

Процесс передела чугуна в сталь осуществляется в окислительной среде, например в кислородном конверторе. Поэтому расплавленный металл неизбежно содержит некоторое количество растворенного кислорода – порядка 0,1% (по массе). Растворимость же кислорода в твердом железе намного меньше и не превышает 0,01%. Вследствие этого при кристаллизации стали образуются оксиды, выделяющиеся по границам зерен металла, что резко ухудшает его экс-

плуатационные свойства. Для устранения этого явления необходимо в конце плавки и при разливке по возможности полно удалить кислород из стали, т. е. «раскислить» ее.

Раскисление осуществляется путем добавления в сталь элементов, отличающихся большим сродством к кислороду и хорошо растворяющихся в жидком железе. Рассмотрим для примера раскисление стали алюминием:



(часто для обозначения растворенных в металле элементов их символы снабжают чертой снизу).

При $T = \text{const}$ произведение $a_{\text{Al}}^2 a_{\text{O}}^3 = L$ будет постоянной величиной, а ее численное значение зависит от ΔG^0 образования оксида. Поэтому, чем более прочный оксид образует данный элемент, тем меньше активность кислорода в равновесии с определенной концентрацией этого элемента. Алюминий является одним из наиболее сильных раскислителей. При температурах сталеварения $\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 = -260$ ккал/моль. При относительно низких концентрациях можно вместо активностей в выражении L использовать концентрации. В рассматриваемом случае при 1600°C $[\text{Al}]^2[\text{O}]^3 = 2 \cdot 10^{-14}$. Таким образом, если, например, концентрация Al составляет 0,01%, то равновесное содержание кислорода будет близко к 0,0004%.

Для практики важно, что раскислительная способность данного элемента повышается, если образуемый им оксид выделяется не в чистом виде, а образует с каким-либо другим оксидом раствор или соединение. Это приводит к уменьшению активностей обоих оксидов в оксидной фазе, что в свою очередь смещает равновесия раскисления в правую сторону. Преимущества так называемых комплексных раскислителей, т. е. сплавов, содержащих два или более элемента, обусловлены, в частности, указанными выше причинами. Например, распространены сплавы из Al, Si и Mn, при раскислении которыми образуются Al_2O_3 , SiO_2 и MnO . При правильном выборе состава этого сплава указанные оксиды могут образовывать легкоплавкие смеси и относительно быстро удаляться из жидкой стали, всплывая на ее поверхность.

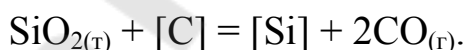
При комплексном раскислении стали и при относительно высоких концентрациях в точных расчетах следует учитывать параметры взаимодействия и величины f_i . В рассматриваемом случае равновесие

раскисления описывается совокупностью уравнений, одно из которых имеет следующий вид:

$$K_{Al} = \frac{a_{Al_2O_3}}{a_{Al}^2 a_O^3} = \frac{a_{Al_2O_3}}{\left\{ f_{Al}^{(Al)} f_{Al}^{(Mn)} f_{Al}^{(Si)} f_{Al}^{(O)} [Al]^2 \right\} \cdot \left\{ f_O^{(Al)} f_O^{(Mn)} f_O^{(Si)} [O]^3 \right\}}$$

Из этого уравнения следует, что для достаточно разбавленных растворов, где f_{Al} и $f_O \rightarrow 1$, концентрация кислорода монотонно убывает с увеличением концентрации раскислителя. Однако $f_O^{(Al)}$ или вообще $f_O^{(раскисл)}$ уменьшается с ростом концентрации раскислителя. (Из-за малости $[O]$ величина $f_O^{(Al)}$ практически не отличается от единицы). Поэтому при определенной концентрации раскислителя содержание кислорода в железе начинает возрастать с увеличением концентрации раскислителя. Другими словами, вследствие сродства кислорода к раскислителю при больших концентрациях последнего атомы кислорода начинают сильнее удерживаться металлом, что затрудняет раскисление.

Углерод также может рассматриваться как раскислитель. Особенность процесса здесь заключается в том, что продуктом раскисления является газ (CO). Поэтому способность углерода удалять кислород из расплавленного железа сильно увеличивается при вакуумировании. Этот эффект настолько значителен, что становится возможным восстановление оксидных включений, например



6.8. Теория электролитов

Электролитической диссоциацией называется процесс распада молекул растворенного вещества на ионы под влиянием молекул растворителя. Электролитической диссоциации подвергаются ионные и молекулярные соединения с полярным типом связи в полярных растворителях. Вода относится к наиболее сильно ионизирующим растворителям.

Электролитами называются вещества, распадающиеся в растворах или расплавах на положительно заряженные (*катионы*) и отрицательно заряженные (*анионы*) ионы. Электролитами являются кислоты, основания, соли.

Все электролиты делятся на сильные и слабые. *Сильные* электролиты в водных растворах диссоциируют практически нацело, а

слабые – только частично. Количественно силу электролитов оценивают по величине *степени их диссоциации* (α):

$$\alpha = \frac{C_{\text{и}}}{C_{\text{о}}}, \quad (6.34)$$

где $C_{\text{и}}$ – концентрация молекул, распавшихся на ионы; $C_{\text{о}}$ – общая концентрация растворенных молекул.

Степень диссоциации выражают в долях единицы или процентах. Электролиты, у которых $\alpha < 3\%$, относятся к слабым. У сильных электролитов $\alpha > 30\%$, а у электролитов средней силы $3 < \alpha < 30\%$.

К сильным электролитам в водных растворах принадлежат почти все растворимые соли, многие неорганические кислоты (HCl, HBr, HI, HClO₄, HNO₃ и др.), гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов.

Диссоциация слабых электролитов – обратимый процесс. В растворе слабых электролитов устанавливается динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами, например:



К равновесию, которое устанавливается в растворе слабого электролита между молекулами и ионами, можно применить законы химического равновесия и записать выражение константы равновесия, которая называется *константой диссоциации*. Для равновесия диссоциации уксусной кислоты выражение константы диссоциации имеет вид

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Константа диссоциации зависит от природы электролита, природы растворителя, от температуры, но не зависит от концентрации раствора. Она характеризует способность слабого электролита диссоциировать на ионы. Чем выше значение константы, тем легче диссоциирует электролит.

Константы диссоциации кислот и оснований служат количественной мерой их силы. *Чем больше константа диссоциации данной кислоты или основания, тем они сильнее.* Константы диссоциации некоторых кислот и оснований в водных растворах приведены в приложениях А и Б соответственно.

Согласно закону разбавления Оствальда, константа диссоциации бинарного электролита связана со степенью диссоциации соотношением

$$K = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha},$$

где C – исходная молярная концентрация электролита.

$$\text{Если } \alpha \ll 1, \text{ то } \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

Иными словами, закон разбавления Оствальда гласит: с уменьшением концентрации раствора степень диссоциации слабого электролита увеличивается.

Законы Рауля справедливы для разбавленных растворов неэлектролитов. Свойства разбавленных растворов изменяются прямо пропорционально числу растворенных частиц. Если растворенное вещество является электролитом и распадается (диссоциирует) в растворе на ионы, то число частиц в растворе увеличивается. Поэтому в растворах электролитов понижение давления насыщенного пара, понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения больше, чем в растворе неэлектролита той же молярной концентрации.

Для разбавленных растворов электролитов (растворов солей, кислот, оснований) законы Рауля и Вант-Гоффа имеют вид:

$$\begin{aligned} \Delta t'_{\text{кип}} &= iK_9 C_m; \\ \Delta t'_{\text{крист}} &= iK_k C_m; \\ P'_{\text{осм}} &= iC_m RT, \\ \Delta p' &= i\Delta p = ip^0 N_2; \end{aligned} \quad (6.35)$$

где i – изотонический коэффициент

$$i = \frac{\Delta t'_{\text{кип}}}{\Delta t_{\text{кип}}} = \frac{\Delta t'_{\text{крист}}}{\Delta t_{\text{кр}}} = \frac{P'_{\text{осм}}}{P_{\text{осм}}} = \frac{\Delta P'}{\Delta P}, \quad (6.36)$$

где $\Delta t'_{\text{кип}}$, $\Delta t'_{\text{крист}}$, $P'_{\text{осм}}$, $\Delta p'$ – повышение температуры кипения, понижение температуры кристаллизации, величина осмотического давления раствора электролита, понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором электролита.

Между изотоническим коэффициентом (i) и степенью диссоциации электролита (α) существует связь:

$$\alpha = (i - 1)/(n - 1), \quad (6.37)$$

где n - число ионов, на которые диссоциирует молекула электролита.

Для сильных электролитов вычисляемая степень диссоциации является «кажущейся», так как степень диссоциации сильных электролитов в разбавленных растворах равна 1 и казалось бы $i = n$, но в действительности $i < n$, ибо между ионами в растворе существует электростатическое взаимодействие.

6.9. Электрическая проводимость растворов электролитов. Скорость движения ионов. Числа переноса

Электролитическая проводимость жидкостей вызвана подвижностью ионов – катионов и анионов. При увеличении температуры проводимость электрических проводников улучшается, поскольку при более высоких температурах ионы движутся с большей скоростью за счет понижения вязкости и уменьшения сольватации ионов.

Вещества, характеризующиеся электролитической проводимостью, называются проводниками II рода. К проводникам II рода относятся растворы электролитов (кислоты, соли, основания). При наложении внешнего электрического поля анионы движутся к положительно заряженному электроду – аноду, катионы – к отрицательно заряженному электроду – катоду. Поскольку скорости движения ионов в растворе значительно меньше, чем скорости движения электронов в металлах, электрическая проводимость металлов, например меди и серебра, примерно в миллион раз больше, чем для растворов электролитов.

Рассмотрим электролитическую проводимость, связанную с прохождением электрического тока через объем раствора электролита, помещенного в специальный сосуд, называемый электролитической ячейкой. В отсутствие внешнего электрического поля катионы и анионы электролита передвигаются в растворе беспорядочно, причем любое направление движения является равновероятным. При наложении электрического поля на раствор электролита одно из направлений движения, а именно движение к электродам, становится основным, причем преимущество этого направления будет тем больше, чем больше градиент потенциала, т. е. чем больше падение напряжения на единицу расстояния между электродами.

Скоростью движения иона называется скорость его передвижения в направлении одного из электродов, выраженная в м/с.

Скорости движения ионов различны и зависят как от природы иона, так и от градиента потенциала. Поэтому для сравнения скоростей движения различных ионов пользуются понятием абсолютной скорости движения ионов, которая равна отношению скорости движения иона в электрическом поле к напряженности электрического поля E .

Напряженность электрического поля по определению равна отношению силы, действующей на точечный заряд, к величине заряда. В качестве единичного электрического поля принимается такое поле E , в котором на точечный заряд в один кулон действует сила в один ньютон. Следовательно, E имеет размерность Н/Кл. Электрический потенциал, который измеряется в вольтах, представляет собой энергию, приходящуюся на единицу заряда. Таким образом, $1 \text{ В} = 1 \text{ Дж/Кл} = 1 \text{ Н}\cdot\text{м/Кл}$, откуда следует, что $1 \text{ В/м} = 1 \text{ Н/Кл}$. Так как напряженность электрического поля имеет размерность В/м, абсолютная скорость движения ионов имеет размерность $(\text{м/с})/(\text{В/м}) = \text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

Абсолютные скорости движения ионов в растворах невелики (табл.6.1); они существенно меньше, чем скорости движения молекул в газах. Например, ион водорода движется в водной среде приблизительно в 108 раз медленнее, чем молекула водорода в газовой среде. Это объясняется тем, что в водной среде гидратированные ионы испытывают при передвижении большое сопротивление со стороны среды.

Таблица 6.1

Абсолютные скорости движения ионов при 298 К [$\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$]

Ион	$U \cdot 10^{-8}$	Ион	$U \cdot 10^{-8}$
H_3O^+	36,3	Ba^{2+}	6,60
K^+	7,62	Ca^{2+}	6,16
Ag^+	6,42	Mg^{2+}	5,50
Na^+	5,20	OH^-	20,5
Li^+	4,01	Br^-	8,12

Как видно из приведенных данных, скорость движения ионов H_3O^+ и OH^- аномально высока, несмотря на то, что их гидратированные радиусы сопоставимы с радиусами остальных ионов. Такая подвижность этих ионов проявляется только в водных растворах, что связано с особым механизмом перемещения этих ионов, называемым эс-

тафетным. Так средняя продолжительность жизни иона гидроксония H_3O^+ составляет 10 – 11 с. В цепочке, построенной из молекул воды, которые связаны между собой водородными связями, заряд переходит от одного конца цепочки к другому в результате сравнительно небольшого (а значит, и быстрого) перемещения. Аналогично передвигается и гидроксил-ион. Протоны проходят не весь путь до катода, а только расстояние между молекулами воды. Они как бы передаются по эстафете от одной молекулы воды до другой. Большая скорость движения OH^- ионов объясняется таким же механизмом, однако при этом протон передается от молекулы воды к гидроксил-ионам. В результате этот процесс выглядит как перемещение OH^- ионов к аноду.

В растворах электролитов носителями заряда являются как катионы, так и анионы. Для оценки участия данного вида ионов в переносе электричества пользуются понятием числа переноса ионов.

Числом переноса иона называется отношение количества электричества, перенесенного ионами данного вида, к общему количеству электричества, прошедшего через электролит, т. е. числа переноса показывают долю электричества, переносимую данным видом ионов.

Для бинарного электролита числа переноса для катиона и аниона выражаются следующими уравнениями:

$$t_k = \frac{U_k}{U_k + U_a} \quad (6.38)$$

$$t_a = \frac{U_a}{U_k + U_a} \quad (6.39)$$

где U_k и U_a — абсолютные скорости движения ионов.

Очевидно, что для вещества, распадающегося на ионы двух видов, сумма чисел переноса (т. е. сумма долей) всегда будет равна единице. Из уравнений (6.38) и (6.39) следует, что *число переноса представляет собой отношение скорости движения данного иона к сумме скоростей движения катиона и аниона.*

Как и скорости движения ионов, число переноса зависит от концентрации и температуры, но в значительно меньшей степени. Очень часто числа переноса с повышением температуры приближаются к 0,5, т. е. скорости движения катиона и аниона становятся приблизительно равны.

6.9.1. Удельная электрическая проводимость электролитов

Электрическое сопротивление R проводника определяется из уравнения

$$R = \frac{ql}{S} = \frac{l}{xS}, \quad (6.40)$$

где l – длина проводника; S – площадь поперечного сечения; q и x — коэффициенты пропорциональности, называемые соответственно удельным сопротивлением и удельной электрической проводимостью.

Таким образом, удельная электрическая проводимость является величиной, обратной удельному сопротивлению:

$$x = \frac{1}{q} = \frac{1}{R} \frac{l}{S}.$$

Единицей электрического сопротивления является Ом. Следовательно, как видно из уравнения (6.40), в СИ удельная электрическая проводимость x имеет размерность См/м (См – сименс).

По физическому смыслу удельная электрическая проводимость раствора электролита – это проводимость раствора объемом в 1 м^3 при расстоянии между электродами в 1 м .

Электропроводность раствора, содержащего 1 г-экв растворенного вещества, объемом в 1 м^3 при расстоянии между электродами в 1 м называется *эквивалентной электропроводностью* Λ . Размерность эквивалентной электропроводности равна $\text{м}^2/\text{Ом}\cdot\text{г-экв} = \text{м}^2\cdot\text{См}/\text{г-экв}$.

Мерой электрической проводимости L растворов электролитов является количество электричества, выраженное в кулонах, которое проходит через раствор за единицу времени:

$$I = LE$$

где I – сила тока; E – электродвижущая сила.

При $E = 1$ $I = L$. Тогда

$$I = E/R \quad (6.41)$$

Используя уравнения (6.40) и (6.41), можно связать электрическую проводимость раствора с удельной электрической проводимостью:

$$L = x \frac{S}{l} \quad (6.42)$$

Согласно данным растворы электролитов имеют проводимость, в десятки и сотни тысяч раз меньшую, чем металлы, но на много порядков больше, чем типичные диэлектрики.

Удельная электрическая проводимость растворов электролитов зависит от нескольких факторов: концентрации раствора, т. е. от числа ионов, содержащихся в единице объема раствора, скорости движения ионов, заряда ионов, температуры. С увеличением концентрации электролита электрическая проводимость x увеличивается, достигая определенного максимального значения. При дальнейшем увеличении концентрации удельная электрическая проводимость начинает уменьшаться. Такая зависимость очень четко выражена для сильных электролитов и значительно хуже для слабых. Наличие максимальных значений объясняется тем, что в разбавленных растворах сильных электролитов скорость движения ионов почти не зависит от концентрации и x растет почти прямо пропорционально числу ионов, которое, в свою очередь, увеличивается с концентрацией. При достижении определенной концентрации в растворах сильных электролитов скорость движения ионов существенно уменьшается из-за наличия ионной атмосферы, в результате чего x также уменьшается.

Для слабых электролитов при достижении определенной концентрации начинает уменьшаться степень диссоциации. В результате число ионов в растворе возрастает в меньшей степени, чем аналитическая концентрация раствора, что приводит к уменьшению удельной электрической проводимости.

Удельная электрическая проводимость растворов электролитов зависит также и от индивидуальных свойств ионов, в частности, от скорости их движения и заряда. Чем больше скорость движения ионов, тем большее количество электричества перенесет данный ион через единицу объема раствора за единицу времени. Согласно данным больше всего переносить электричество будут ионы гидроксония и гидроксила, которые характеризуются наибольшей скоростью движения. Точно так же чем выше заряд иона, тем большее количество электричества переносит данный ион соответствующему электроду. Например, двухзарядный ион при всех прочих равных условиях (температура, вязкость среды, концентрация и т. д.) перенесет в два раза большее количество электричества, чем однозарядный.

Зависимость удельной электрической проводимости растворов электролитов от температуры является сложной, поскольку температура влияет на несколько характеристик такой системы, как раствор электролита (вязкость, степень диссоциации, гидратация ионов, скорость движения и т.д.). Однако в общем случае χ растворов всегда увеличивается с повышением температуры.

При нагревании раствора на один градус электрическая проводимость возрастает примерно на 2%. Зависимость удельной электрической проводимости от температуры для разбавленных водных растворов электролитов описывается уравнением, в котором температура принята равной 291 К:

$$\chi_t = \chi_{291} [1 + \alpha'(T - 291) + \beta'(T - 291)^2]$$

Температурный коэффициент α' для сильных кислот равен 0,0164, для сильных оснований 0,0190 и для солей 0,0220. Отсюда следует, что наибольшим температурным коэффициентом характеризуются ионы с относительно небольшой скоростью движения. Положительное влияние температуры на электрическую проводимость растворов электролитов объясняется уменьшением вязкости при увеличении температуры. Для большинства ионов температурный коэффициент скорости движения в водных растворах равен 2,3...2,5%.

Для слабых электролитов температурная зависимость электрической проводимости может иметь максимум. В этом случае, несмотря на то, что скорость движения ионов с температурой увеличивается, степень диссоциации может уменьшаться, в результате чего уменьшается общее число ионов в растворе. Уменьшение степени диссоциации при увеличении температуры происходит вследствие уменьшения диэлектрической проницаемости раствора, в результате чего силы взаимодействия между ионами увеличиваются.

Таким образом, удельная электрическая проводимость растворов электролитов зависит от многих факторов. Поэтому для более общего учета влияния на электрическую проводимость растворов электролитов их концентрации и взаимодействия между ионами введено понятие молярной электрической проводимости.

6.9.2 Молярная электрическая проводимость электролитов

Молярной электрической проводимостью λ_v называется электрическая проводимость объема раствора, содержащего 1 кмоль

растворенного вещества и помещенного между электродами, находящимися на расстоянии 1 м друг от друга.

Физический смысл этой величины можно пояснить следующим образом. Допустим, что имеется какой-то объем V электролита, содержащий 1 кмоль растворенного вещества и находящийся между электродами, отстоящими друг от друга на расстояние 1 м. Электрическая проводимость 1 м³ данного раствора будет являться удельной. Суммарная, т. е. в данном случае молярная, электрическая проводимость будет равна произведению удельной электрической проводимости на число кубических метров раствора V , в котором содержится 1 кмоль электролита:

$$\lambda_V = \chi V$$

Концентрация вещества C связана с объемом раствора V соотношением

$$V=1/C$$

Величина $V = 1/C$ называется разведением или разбавлением раствора и показывает объем раствора (в м³) данной концентрации, в котором содержится 1 кмоль растворенного вещества. Например, для 0,1 М раствора разведение равно $V = 1/0,1 = 10 \text{ м}^3$, т.е. именно в 10 м³ 0,1 М раствора содержится 1 кмоль растворенного вещества.

С учетом концентрации уравнение для молярной электрической проводимости запишется в виде

$$\lambda_V = \chi / C$$

Таким образом, молярная электрическая проводимость раствора электролита равна произведению удельной электрической проводимости на разведение (в м³ на 1 кмоль электролита). В результате единицей измерения молярной электрической проводимости будет См·м²/кмоль. Последний множитель иногда опускается и молярную электрическую проводимость выражают в этом случае как См·м², имея в виду 1 кмоль растворенного вещества.

Молярная электрическая проводимость как сильных, так и слабых электролитов увеличивается с уменьшением концентрации, т. е. с увеличением разведения раствора, и достигает некоторого предельного значения, называемого молярной электрической проводимостью при бесконечном разбавлении λ_∞ .

Молярная электрическая проводимость, так же как и удельная, зависит от температуры и обычно с увеличением температуры на один градус она увеличивается на 2...2,5%. Это опять-таки объясняется увеличением скорости движения ионов. Зависимость молярной электрической проводимости от температуры выражается уравнением

$$\lambda_T = \lambda_{298}[1 + \alpha(T - 298) + \beta(T - 298)^2],$$

где λ_T и λ_{298} – молярные электрические проводимости при температурах T и 298 К; α и β – температурные коэффициенты, зависящие от природы ионов и растворителя. Обычно при расчетах используют только коэффициент α , так как β очень мал.

Молярная электрическая проводимость раствора связана со скоростями движения ионов *уравнением Аррениуса*:

$$\lambda_V = \alpha F(U_k + U_a), \quad (6.43)$$

которое показывает, что молярная электрическая проводимость растворов электролитов зависит от абсолютных скоростей движения катиона и аниона.

6.9.3. Закон независимости движения ионов

Ф. Кольрауш в своих исследованиях экспериментально показал, что в растворах электролитов, доведенных до бесконечного разведения, каждый из ионов вносит свой независимый вклад в молярную электрическую проводимость. Иначе говоря, молярная электрическая проводимость является аддитивным свойством электролита, т.е. суммой двух независимых переменных

$$\lambda_\infty = \lambda_k + \lambda_a \quad (6.44)$$

которые представляют собой молярную электрическую проводимость катиона и аниона при бесконечном разведении (λ_k и λ_a соответственно) и называются электролитическими подвижностями. Таким образом, открытый Ф. Кольраушем закон независимости движения ионов может быть сформулирован следующим образом:

молярная электрическая проводимость при бесконечном разведении равна сумме электролитических подвижностей катиона и аниона данного электролита.

Молярная электрическая проводимость при конкретном разведении описывается также уравнением Аррениуса

$$\lambda_V = \alpha F(U_k + U_a)$$

в которое входит степень диссоциации электролита. Если разведение раствора стремится к бесконечному, степень диссоциации α стремится к 1, а молярная электрическая проводимость – к λ_{∞} . В этом случае уравнение Аррениуса можно переписать в виде

$$\lambda_{\infty} = F(U_k + U_a)$$

или

$$\lambda_{\infty} = FU_k + FU_a \quad (6.45)$$

Сопоставив уравнение (6.44) и (6.45), можно получить, что

$$\lambda_k = U_k F \text{ и } \lambda_a = FU_a$$

Электролитическая подвижность ионов есть не что иное, как произведение абсолютной скорости движения ионов на постоянную Фарадея.

Электролитическая подвижность является важнейшей характеристикой ионов, отражающей их специфическое участие в электрической проводимости растворов электролитов. С помощью закона Кольрауша и значений электролитических подвижностей можно легко вычислить молярную электрическую проводимость при бесконечном разведении соответствующих растворов. Для растворов солей молярная электрическая проводимость при бесконечном разведении выражается значениями порядка $1,0 \dots 1,3 \text{ м}^2 \cdot \text{См} / \text{кмоль}$; растворы кислот, в силу большой скорости движения иона гидроксония, характеризуются значениями λ_{∞} , в 3 – 4 раза большими; растворы оснований характеризуются промежуточными значениями λ_{∞} .

Электролитическая подвижность зависит от скорости движения ионов, которая, в свою очередь, обратно пропорциональна их радиусам. Скорость движения многозарядных ионов мало отличается от скорости движения однозарядных, что обусловлено большей степенью гидратации первых вследствие большей плотности заряда на их поверхности.

Кроме того, электролитическая подвижность ионов зависит от температуры и вида растворителя.

6.10 Расплавы и твердые электролиты

Многие практически важные электрохимические процессы (производство алюминия, магния, щелочных металлов, рафинирование металлов и др.) осуществляются в расплавах электролитов. Основными

составными частями расплавленных электролитов являются ионы, на что указывает прежде всего высокая электропроводность расплавов. Поэтому расплавленные электролиты называют *ионными жидкостями*. Ионные жидкости можно разбить на два класса: 1) расплавы солей и их смесей; 2) расплавы оксидов и их смесей. Этот класс ионных жидкостей приготавливают смешением оксидов неметаллов (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 и т.д.) и оксидов металлов (Li_2O , Na_2O , MgO , CaO , Al_2O_3 и т.д.) с последующим плавлением смеси. Общий состав получающегося расплава можно представить формулой $\text{M}_x\text{O}_y - \text{N}_p\text{O}_q$, где M – металл, N – неметалл.

6.10.1 Расплавы солей

При плавлении многих солей наблюдается увеличение объема, составляющее 10 – 25%. В то же время структурные рентгеновские измерения указывают, что расстояние между противоположно заряженными ионами в расплаве остается практически таким же, как и в твердом веществе, или даже несколько уменьшается. Эти данные могут быть объяснены на основе предположения о наличии пустот, или дырок, в структуре ионного расплава. Сравнение структуры кристалла и соответствующей жидкости показывает, что в жидкости сохраняется лишь ближний порядок расположения ионов, тогда как уже вторая координационная оболочка в значительной степени нарушается. Дырки в расплаве непрерывно перемещаются, образуются и исчезают, увеличиваются в размере или становятся небольшими. Средний размер радиуса дырок близок к среднему ионному радиусу. Дырки образуются вследствие теплового движения компонентов жидкости, а также возникновения вакансий при движении ионов из объема к поверхности при плавлении вещества. Распределение дырок играет важную роль в процессах переноса в расплавах.

Электропроводность расплавленного индивидуального вещества зависит от типа связи, который существовал в твердом состоянии. Соли с ионным типом связи (например, хлориды щелочных и щелочноземельных металлов) характеризуются высокой электропроводностью в расплавленном состоянии, тогда как расплавы веществ с ковалентной связью (BCl_3 , AlCl_3 , SiCl_4 и др.) плохо проводят или практически не проводят электрический ток.

Электропроводность расплавленной ионной соли обычно на один – два порядка превышает электропроводность водного раствора того же электролита. Так, например, удельная электропроводность расплава KCl при $800\text{ }^\circ\text{C}$ равна $24,2\text{ См/м}$, тогда как удельная элек-

тропроводность водного раствора хлорида калия < 3 См/м. Проводимость расплавов остается, однако, на 3 – 4 порядка ниже проводимости жидких металлов, например, ртути. Для сравнения электропроводности различных расплавленных солей, как и водных растворов, используют эквивалентную электропроводность. Однако при рассмотрении расплавов возникает проблема, связанная с сильной зависимостью эквивалентной электропроводности Λ от температуры и с необходимостью выбора соответствующей температуры сравнения, тем более что температуры плавления разных веществ существенно различны. Особенно резкое изменение электропроводности происходит вблизи температуры плавления, так как при плавлении разрушается (диссоциирует) ионная решетка. Обычно сравнивают величины Λ при абсолютных температурах, не превышающих на 10 % абсолютную температуру плавления. При этом, по-видимому, наступает практически полная диссоциация кристаллической решетки.

В ряду солей $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{RbCl} - \text{CsCl}$ электропроводность возрастает с уменьшением кристаллографического радиуса катиона. Этот результат объясняется отсутствием у ионов в расплавах сольватных оболочек. Аналогично в расплавах галогенидов щелочного металла (кроме галогенидов лития) электропроводность возрастает в ряду $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$. Электропроводность большинства расплавов растет с повышением температуры и для ряда солей отвечает уравнению

$$\Lambda = \Lambda_0 \exp(-E_\Lambda / RT), \quad (6.46)$$

где E_Λ – энергия активации электропроводности, необходимая для того, чтобы ион мог преодолеть взаимодействие с окружающими ионами и совершить перескок в вакансию. Известны примеры, когда зависимости $\lg \Lambda - 1/T$ заметно искривлены, вероятно, из-за изменения структуры расплава от температуры.

В отличие от растворов в индивидуальных расплавах электролитов невозможно возникновение градиента концентраций, а потому в таких расплавах можно изучать лишь самодиффузию. Коэффициенты самодиффузии в расплавах имеют тот же порядок ($\sim 10^{-9}$ м²/с), что и в водных растворах при обычных температурах.

На практике используют не индивидуальные расплавы, а смеси расплавленных электролитов. Смеси имеют часто более низкую температуру плавления, чем компоненты. Иногда при смешении непроводящих ток расплавов получают системы с высокой электропроводностью.

В одних системах, например $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$, электропроводность линейно изменяется с составом смеси. В других системах наблюдаются отклонения от линейности, особенно значительные для смесей электролитов различной валентности, а также при существенном различии в радиусах катионов или анионов смешиваемых солей.

6.10.2 Расплавы оксидов

Расплавы солей обычно исследуют в интервале температур 500 – 1200 °С. Переход оксидных систем в жидкое состояние происходит при более высоких температурах (1000 – 3000 °С). Поэтому исследование оксидных расплавов представляет очень сложную экспериментальную задачу. Изучение расплавленных оксидов важно для выяснения механизма процессов на границе расплавленных металлов со шлаками в металлургии.

Удельная электропроводность оксидных расплавов σ сравнительно высока. Так, при 1700 °С σ смеси $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ (1 : 1) составляет около 8 См/м. С увеличением содержания металлического катиона σ расплава обычно возрастает. Электропроводность растет с повышением температуры, причем зависимости $\lg \sigma$ от $1/T$ состоят из одного или двух линейных участков. Электролиз многих оксидных расплавов указывает на их 100%-ную ионную проводимость. Числа катионов в ряде расплавов близки к единице.

В настоящее время не существует теории, которая позволила бы однозначно объяснить все свойства оксидных расплавов.

ТЕМА 7. ТЕРМОДИНАМИКА И СТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

При рассмотрении различных систем и процессов мы игнорировали существование поверхности разделов фаз. Однако многие процессы – испарение, сублимация и конденсация, адсорбция, диффузия, гетерогенный катализ, химические реакции в гетерогенных системах протекают на границе раздела фаз. В этих процессах вещество либо переходит в поверхностный слой, либо поглощается им, либо вытесняется из него в объем. С поверхностными свойствами связаны также процессы смачивания, трения, смазочного действия и адгезии.

Состояния вещества в поверхностном слое и в глубине отличаются друг от друга. Возьмем для примера поверхность раздела жидкость – газ. Внутри жидкости равнодействующая всех сил, приложенных к одной молекуле, равна нулю. Перемещаясь внутри жидко-

сти, молекула не совершает работы. На поверхности раздела молекулы испытывают сильное притяжение со стороны жидкой фазы и почти никакого притяжения со стороны газа. Равнодействующая сил направлена в сторону жидкости и стремится втянуть молекулу внутрь жидкой фазы. Этот процесс обусловлен известным термодинамическим стремлением свободной энергии к уменьшению. Наиболее ярким проявлением этого процесса может служить шарообразная форма свободной капли жидкости; известно, что шар из всех геометрических фигур данного объема обладает минимальной поверхностью.

Межфазные поверхности могут существовать только при наличии в системе жидкой или твердой фазы. Именно эти фазы определяют форму и строение поверхностного слоя – переходной области от одной фазы к другой. Свойства поверхностного слоя непосредственно связаны с объемной структурой жидких и твердых фаз.

Поверхностный слой жидкости вследствие подвижности молекул в объеме, а также в результате постоянно протекающих процессов испарения и конденсации находится в состоянии непрерывного обновления. Так, среднее время жизни молекулы воды на поверхности составляет 10^{-7} с. Плотность граничного слоя между водной фазой и ее насыщенным паром изменяется непрерывно от плотности жидкой воды до плотности ее пара. Обычно толщина поверхностного слоя жидкости существенно зависит от температуры. В то же время межмолекулярные силы обеспечивают наличие поверхностного слоя жидкости определенной толщины. Чем больше межмолекулярные силы, тем на меньшее расстояние молекулы могут диффундировать с поверхности, т.е. тем меньше толщина поверхностного слоя. Внутренняя граница слоя соответствует началу изменения структуры жидкости в объеме. Вследствие подвижности жидкости имеют гладкие и сплошные, или эквипотенциальные, поверхности, т.е. с термодинамических позиций все точки поверхности жидкости энергетически эквивалентны.

Поверхность твердого тела в отличие от поверхности жидкости в течение долгого времени может оставаться такой же, какой она была в момент образования. Вместе с тем многие твердые тела обладают пластическими свойствами и при определенных условиях могут течь. Таким образом, они могут характеризоваться так же, как и жидкости, объемной и поверхностной подвижностью. Времена жизни молекул и атомов на поверхности твердых тел очень сильно различаются для легкоплавких и тугоплавких веществ. Для тугоплавкого вольфрама

при комнатной температуре время жизни атомов на поверхности составляет $\approx 10^{32}$ с. Практическая неподвижность атомов и молекул в тугоплавких телах, хотя они и колеблются около положения равновесия, обуславливает неизменность формы их поверхности во времени. Поверхность твердого тела редко бывает эквипотенциальной.

7.1. Поверхностная энергия. Поверхностное натяжение

Возникает вопрос о целесообразных общих путях описания термодинамических свойств с учетом поверхности раздела. Гиббс ввел для этой цели понятие избыточной поверхностной энергии. Изменения свойств и структуры поверхностного слоя обусловлено действием поверхностной энергии.

При постоянных температуре и давлении поверхностная энергия Гиббса G_s определяется:

$$G_s = \sigma s, \quad (7.1)$$

где σ – поверхностное натяжение, s – площадь поверхности.

Площадь поверхности зависит от ее кривизны и дисперсности фаз D . Дисперсность линейно связана с удельной поверхностью $S_{y\partial}$:

$$S_{y\partial} = \frac{S}{V} = \frac{k}{d} = kD;$$

где V – объем дисперсной фазы; k – коэффициент формы частиц; d – диаметр частиц.

Поверхностное натяжение есть частная производная от любого термодинамического потенциала по площади межфазной поверхности при постоянных соответствующих параметрах:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S,V,n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial s} \right)_{S,p,n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T,V,n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T,p,n_i} \quad (7.2)$$

Наиболее часто поверхностное натяжение выражают через частную производную от энергии Гиббса, ибо условия p и $T = \text{const}$ легко осуществимы. Так как поверхностное натяжение относится к характеристикам конденсированных систем, то без больших погрешностей можно пользоваться и производной от энергии Гельмгольца (изменение объема от давления в конденсированных системах мало).

Следует отметить тот факт, что термодинамическое определение поверхностного натяжения аналогично определению химического потенциала, только поверхностное натяжение характеризует межфаз-

ную поверхность, а химический потенциал – растворенное вещество. Обе величины – это частные производные от любого термодинамического потенциала, но в одном случае – по площади поверхности, в другом – по числу молей вещества.

Поверхностное натяжение можно представить как энергию переноса молекул из объема тела на поверхность. Так как поверхностное натяжение связано с работой, расходуемой на разрыв межмолекулярных связей, то оно ими и обусловлено. Чем сильнее межмолекулярные связи в данном теле, тем больше его поверхностное натяжение на границе с газовой фазой. (На границе с газовой фазой можно пренебречь межфазовым взаимодействием). Отсюда следует, что поверхностное натяжение меньше у неполярных жидкостей, имеющих слабые межмолекулярные связи, и больше у полярных жидкостей. Большим поверхностным натяжением обладают вещества, имеющие межмолекулярные водородные связи, например вода.

Таблица 7.1.

Поверхностное натяжение некоторых веществ на границе с воздухом

Вещество	T, K	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	Вещество	T, K	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
гелий	3	0,22	$\text{Al}_2\text{O}_3_{(ж)}$	2353	700
азот	80	8,27	$\text{Al}_2\text{O}_3_{(тв)}$	2123	905
гексан	298	17,9	свинец _(ж)	623	442
этанол	298	22,1	медь _(тв)	1373	1430
вода	298	71,95	железо _(тв)	298	3959
лед	270	120	вольфрам _(тв)	298	6814
ртуть	298	473,5	Алмаз	298	11400

В твердых телах переход поверхностных атомов и молекул в равновесное состояние вследствие их малой подвижности может происходить очень долго, чем и объясняется наличие у твердых тел поверхностного натяжения. В связи с этим для твердых тел правильнее говорить об удельной поверхностной энергии.

Наиболее общее и четкое по физическому смыслу представление о поверхностном натяжении как о работе образования единицы поверхности. У твердых тел в твердом состоянии по сравнению с жидкими силы межмолекулярного и межатомного взаимодействия больше на величину, определяемую энтальпией плавления (затвердевания). Соответственно они имеют и большее поверхностное натяжение или большую удельную поверхностную энергию (см. табл.). Из данных табл. 7.1 видно, что для более тугоплавких веществ значения

удельной поверхностной энергии выше. Это объясняется проявлением более прочных межатомных и межмолекулярных связей, преодолеваемых при образовании поверхности.

С увеличением температуры поверхностное натяжение уменьшается. Для неассоциированных жидкостей вдали от критической температуры поверхностное натяжение σ линейно убывает с увеличением температуры

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha(T - T_0), \quad (7.3)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение при температуре T_0 ; $\alpha \approx 0,1$ мДж/(м²·К).

Вблизи критической температуры поверхностное натяжение равно нулю.

Стремление системы к уменьшению поверхностного натяжения выражается в самопроизвольном уменьшении межфазной поверхности – изменению формы, кривизны, проявлении процессов коагуляции, коалесценции и уменьшении поверхностного натяжения – проявлении процессов адсорбции, адгезии и смачивания, возникновении электрического потенциала и др. Так для любой гетерогенной системы

$$dG = -SdT + VdP + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \phi dq$$

откуда

$$\sigma ds = -dG - SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i + \phi dq$$

Т.е. возможно пять процессов превращения поверхностной энергии – в свободную энергию Гиббса, в теплоту, в химическую энергию, механическую и электрическую.

7.2. Влияние дисперсности на внутренне давление тел. Уравнения Лапласа

Возрастающая роль поверхностной энергии проявляется в появлении кривизны поверхности жидкости, уменьшающей площадь поверхности при данном объеме. Так вследствие избыточной поверхностной энергии жидкости благодаря подвижности приобретают сферическую форму в условиях невесомости.

Изменение кривизны поверхности вызывает изменение внутреннего давления в телах. Рассмотрим результат влияния кривизны поверхности раздела между двумя несмешивающимися жидкостями на внутреннее давление в фазах (рис. 7.1.). Разность давлений Δp , на-

пример, внутри жидкого тела с кривизной и без нее, называется капиллярным (избыточным) давлением.

Кривизна вызывает изменение площади и положения межфазной поверхности, что можно выразить приращением поверхностной энергии σds . Кроме того, изменяются объемы фаз 1 и 2 на dV_1 и dV_2 . При условии постоянства объема всей системы $dV_1 = -dV_2$. Изменение объемов вызывает изменение энергий фаз 1 и 2 на $p_1 dV_1$ и $p_2 dV_2$ (где p_1 и p_2 – давления внутри фаз). Соотношение между поверхностной энергией и «объемной» можно записать с помощью обобщенного уравнения первого и второго начал термодинамики относительно энергии Гельмгольца F при $T = \text{const}$:

$$dF = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \sigma ds$$

При равновесии между фазами $\Delta F = 0$, тогда

$$(p_1 - p_2) dV_2 + \sigma ds = 0$$

или

$$\Delta p = p_2 - p_1 = \sigma ds/dV \quad (7.4)$$

где Δp – разность давлений внутри фаз; ds/dV – кривизна поверхности.

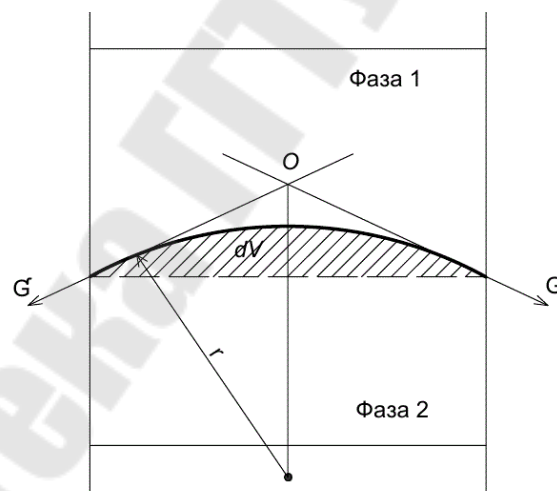


Рис. 7.1. Схема, иллюстрирующая влияние кривизны межфазной поверхности на внутреннее давление жидких фаз

Уравнение (7.4) в общем виде отражает влияние кривизны поверхности на внутреннее давление фаз. Чем больше межфазное натяжение, тем влияние кривизны значительнее. Из него следует, что фазы, разделенные искривленной поверхностью, могут находиться в равновесии только при разных давлениях внутри фаз. В фазе, имеющей положительную кривизну, давление больше, чем внутри фазы с

отрицательной кривизной. Стремление межфазного натяжения сократить поверхность приводит к увеличению давления в фазе 2 (рис. 7.1.)

Кривизна поверхности, имеющей форму правильной сферы радиусом r , составляет

$$ds/dV = \pm 2/r$$

Тогда уравнение (7.4) принимает вид

$$\Delta p = \pm 2\sigma / r \quad (7.5)$$

Это уравнение применимо для определения приращения внутреннего давления жидкости со сферической поверхностью; $1/r$ характеризует дисперсность частицы D . Таким образом, чем выше дисперсность, тем больше внутреннее давление.

Уравнения, связывающие изменение внутреннего давления тела с кривизной поверхности, известны под названием *уравнений Лапласа*.

Уравнение Лапласа лежит в основе экспериментального метода «максимального давления пузырька» для определения поверхностного натяжения жидкостей и жидких растворов, а также межфазного натяжения. Метод заключается в продавливании через капилляр, опущенный в жидкую фазу, газа (воздуха) или жидкости (другой фазы). Максимальное давление соответствует образованию полусферы пузырька (капли) радиуса, равного радиусу капилляра, и его отрыву от капилляра. Чтобы избежать погрешности при измерении кривизны мениска (или радиуса капилляра), используют относительный метод, включающий определение константы прибора по стандартной жидкости. Зная поверхностное натяжение стандартной жидкости постоянную прибора k вычисляют по формуле:

$$\sigma = kp$$

где p – максимальное давление при продавливании пузырька (капли) через капилляр.

Эту же формулу используют и для последующих расчетов поверхностного натяжения других жидкостей по экспериментальным значениям давления p .

7.3. Адсорбция. Термодинамика адсорбции

Вследствие наличия поверхностной энергии на границе раздела фаз происходит накопление тех или иных частиц. *Изменение (обычно повышение) концентрации вещества на границе раздела фаз называется адсорбцией.* Адсорбция – это разновидность сорбции, т.е. погло-

щения одного вещества другим веществом. Если вещество поглощается всем объемом другого вещества, то происходит *абсорбция*, если вещество концентрируется на поверхности раздела фаз, то имеет место *адсорбция*.

Вещество, способное поглощать, адсорбировать другое вещество, называется *адсорбентом*; вещество, которое может адсорбироваться – *адсорбтивом*, а уже адсорбированное вещество – *адсорбатом*. Процесс, обратный адсорбции, называется *десорбцией*.

Для количественного описания адсорбции применяют в основном две величины. Одна измеряется количеством или массой адсорбата, т.е. числом молей или граммов, приходящимся на единицу площади поверхности или на единицу массы адсорбента (для твердого в порошкообразном состоянии); эту величину принято обозначать буквой *A* (метод слоя конечной толщины). Другая характеристика величины адсорбции определяется избытком вещества в поверхностном слое определенной толщины по сравнению с его количеством в таком же объеме фазы, также отнесенным к единице площади поверхности или единице массы адсорбента. Эту величину называют *гиббсовской адсорбцией* и обозначают буква гамма Γ (метод избыточных величин Гиббса).

В зависимости от природы сил взаимодействия адсорбирующегося вещества с адсорбентом различают *физическую и химическую (хемосорбцию) адсорбцию*. В первом случае при адсорбции возникают вандерваальсовы взаимодействия, во втором случае – химические связи.

Физическая адсорбция характеризуется относительно невысоким тепловым эффектом ($\Delta H_{298} = -(8-20) \text{ кДж/моль}$) и обратимостью. Хемосорбция протекает необратимо. Тепловой эффект хемосорбции близок к тепловому эффекту химической реакции.

Поскольку адсорбция протекает самопроизвольно, то изменение энергии Гиббса при адсорбции имеет отрицательное значение

$$\Delta G_{адс} < 0.$$

Как уже указывалось, тепловой эффект адсорбции также имеет отрицательное значение

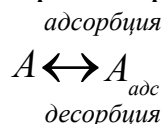
$$\Delta H_{адс} < 0.$$

Так как адсорбция обычно протекает из газовой фазы на поверхность раздела фаз газ – жидкость, газ – твердое тело либо из жидкой фазы на поверхность раздела фаз жидкость – твердое тело, то в

процессе адсорбции происходит упорядочение адсорбированных частиц, и энтропия системы уменьшается, т.е.

$$\Delta S_{адс} < 0.$$

Отсюда следует, что с увеличением температуры энергия Гиббса системы возрастает, и при некоторой температуре T_p наступает равновесие, когда скорость адсорбции равна скорости десорбции



В этом случае $\Delta G_{адс} = 0$ и $T_p \Delta S_{адс} = \Delta H_{адс}$.

При $T > T_p$ равновесие сдвигается в сторону десорбции, т.е. при увеличении температуры адсорбция уменьшается. Таким образом, вещество можно адсорбировать при невысокой температуре и десорбировать при более высокой температуре.

7.3.1 Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса

В результате адсорбции происходит перераспределение компонентов между объемными фазами и поверхностным слоем, что влечет за собой изменение их химических потенциалов в системе, поэтому этот процесс можно рассматривать как превращение поверхностной энергии в химическую. Выведем соотношение между поверхностным натяжением и химическими потенциалами компонентов системы.

Объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики для внутренней энергии поверхности с учетом поверхностной и химической энергии имеет вид (объем поверхностного слоя равен нулю):

$$dU = TdS + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i \quad (7,6)$$

Так как внутренняя энергия поверхности пропорциональна экстенсивным величинам, то

$$U = TS + \sigma s + \sum_i \mu_i n_i \quad (7.7)$$

и ее полный дифференциал от тех же переменных запишется следующим образом:

$$dU = TdS + SdT + \sigma ds + s d\sigma + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i. \quad (7.8)$$

Подставляя значение dU из уравнения (7.6) в уравнение (7.8), получим:

$$SdT + sd\sigma + \sum_i n_i d\mu_i = 0. \quad (7.9)$$

Для условия постоянства температуры соотношение принимает вид

$$sd\sigma + \sum_i n_i d\mu_i = 0. \quad (7.10)$$

Уравнения (7.9) и (7.10) называют *уравнениями Гиббса* для межфазной поверхности (поверхностного слоя). Они подобны уравнениям Гиббса-Дюгема для растворов, но записаны с учетом поверхностной энергии.

Все экстенсивные величины поверхности: внутренняя энергия, энтропия, число молей компонентов – зависят от площади поверхности s , поэтому удобнее относить эти параметры к единице площади поверхности. Разделим уравнение (7.10) на площадь поверхности, получим:

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (7.11)$$

где $\Gamma_i = n_i/s$ – поверхностный избыток компонента i в в поверхностном слое (по сравнению с его равновесной концентрацией в объемной фазе), т.е. величина гиббсовской адсорбции.

Уравнение (7.11) называют *фундаментальным адсорбционным уравнением Гиббса*. В уравнении (7.11) единицы величины гиббсовской адсорбции определяются единицами химического потенциала. Если потенциал отнесен к молю вещества, то величина адсорбции выражается в молях на единицу площади.

7.3.2. Изотерма адсорбции. Изотерма Лэнгмюра. Изотерма Генри

Величина адсорбции зависит от природы поверхности адсорбента, природы адсорбата и его концентрации (давления), температуры и др. Графическая зависимость адсорбции от концентрации адсорбируемого вещества в объемной фазе при данной температуре называется *изотермой адсорбции*. Имеется несколько уравнений изотерм адсорбции.

Адсорбция из предельно разбавленных растворов или смесей газов подчиняется закону Генри:

$$A = K_2 c \text{ или } A = K'_2 p \quad (7.12)$$

где A – величина адсорбции; K_2 или K'_2 – константа Генри; c – концентрация адсорбата в объемной фазе; p – давление пара адсорбата.

Аналитическим выражением изотермы мономолекулярной адсорбции при более высоких концентрациях и на ровной поверхности является уравнение *изотермы Лэнгмюра*:

$$A = A_\infty \frac{Kc}{1 + Kc} \text{ или } A = A_\infty \frac{K'p}{1 + K'p} \quad (7.13)$$

где A_∞ – предельная мономолекулярная адсорбция – емкость монослоя; K и K' – константы адсорбционного равновесия, характеризующие энергию адсорбции. При выводе уравнения Лэнгмюра было сделано предположение, что поверхность адсорбента однородна и при максимальном заполнении образуется мономолекулярный слой.

Отношение $A/A_\infty = \theta$ называется степенью заполнения поверхности адсорбатом. Тогда уравнения (7.13) можно записать в виде

$$\theta = \frac{Kc}{1 + Kc} \text{ или } \theta = \frac{K'p}{1 + K'p} \quad (7.14)$$

Графически изотерма адсорбции имеет вид, приведенный на рис. (7.2).

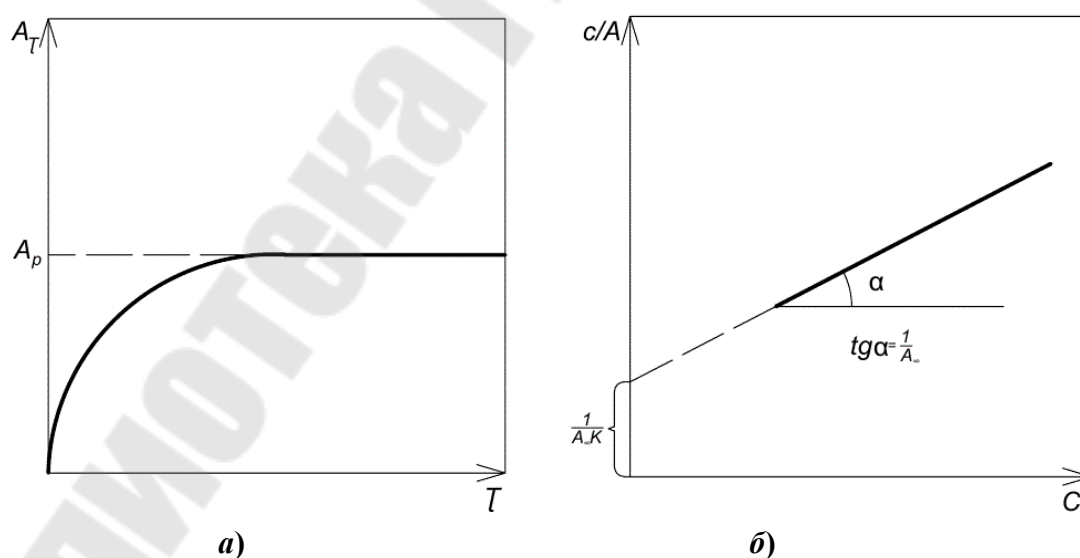


Рис. 7.2. Изотерма Лэнгмюра а) и изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра б)

Для нахождения значений постоянных A_∞ и K можно построить зависимость величины, обратной адсорбции $1/A$, от концентрации, которая будет выражена уравнением

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty Kc}. \quad (7.15)$$

Графическое изображение зависимости величины, обратной адсорбции, по уравнению (7.15) от обратной концентрации приведено на рис. 7.2.(a). На оси ординат отсекается отрезок, равный $1/\Gamma$, а $\operatorname{tg}\alpha = 1/(KA_\infty)$.

Анализируя уравнения (7.13) можно отметить, что при малых концентрациях или парциальных давлениях, когда $Kc \ll 1$ или $Kp \ll 1$, изотерма Лэнгмюра превращается в уравнение изотермы Генри.

При малых концентрациях и парциальных давлениях адсорбата адсорбция пропорциональна концентрации или парциальному давлению. При высоких концентрациях, когда $Kc \gg 1$, достигается максимальное заполнение $A = A_\infty$.

Изотерма Лэнгмюра редко соблюдается в реальности, так как условия, заложенные при ее выводе, соблюдаются редко. Поэтому предложены другие уравнения, в которых используются несколько иные допущения. Г.Фрейндлих в 1906 г. предложил эмпирическое уравнение изотермы (уравнение Фрейндлиха)

$$A = K_\phi p_p^{1/n}, \quad (7.16)$$

где K_ϕ и n – постоянные, p_p – равновесное давление адсорбата.

Уравнение Фрейндлиха соблюдается при адсорбции некоторых веществ в области средних заполнений ($\theta = 0,2 \div 0,8$). Это уравнение широко используется при обработке экспериментальных адсорбционных данных, в том числе в инженерных расчетах. Чаще всего оно применяется в логарифмической форме

$$\ln A = \ln K + 1/n \ln p, \quad (7.17)$$

позволяющей построить линейную зависимость $\ln A \rightarrow \ln p$ и графически определить оба постоянных параметра K и n .

7.3.3. Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ

Уравнение Лэнгмюра можно использовать только при условии, что адсорбция вещества сопровождается образованием мономолекулярного слоя. Это условие выполняется достаточно строго при хемо-

сорбции, физической адсорбции газов при небольших давлениях и температурах выше критической, а также при адсорбции из растворов.

В большинстве случаев мономолекулярный адсорбционный слой не компенсирует полностью избыточную поверхностную энергию, и влияние поверхностных сил может распространяться на второй, третий и последующие адсорбционные слои. Эта возможность реализуется, когда газы и пары адсорбируются при температурах ниже критической. В этом случае образуются полимолекулярные слои вещества на поверхности адсорбента. Полимолекулярную адсорбцию можно представить как результат вынужденной конденсации пара под действием поверхностных сил.

Для высоких давлений пара изотерма адсорбции описывается общим уравнением обобщенной теории Лэнгмюра – *уравнением полимолекулярной адсорбции БЭТ (Брунауэра, Эммета и Теллера)*:

$$A = \frac{A_{\infty} C p / p_s}{(1 - p / p_s) [1 + (C - 1) p / p_s]} \quad (7.18)$$

где C – постоянная, равная отношению констант равновесия адсорбции (мономолекулярной) и конденсации пара, характеризует разность энергий Гиббса процессов адсорбции и конденсации; p_s – давление, близкое к давлению насыщенного пара, при котором адсорбция заканчивается объемной конденсацией пара.

При обработке экспериментальных результатов уравнение БЭТ обычно используют в линейной форме:

$$\frac{p / p_s}{A(1 - p / p_s)} = \frac{1}{A_{\infty} C} + \frac{C - 1}{A_{\infty} C} p / p_s \quad (7.19)$$

На теории БЭТ основан стандартный метод измерения удельной поверхности адсорбентов, катализаторов, порошков и других материалов (метод БЭТ). По экспериментальным данным находят величину A_{∞} (рис. 7.3.), а затем по уравнению $s_{y\theta} = A_{\infty} N_A \omega_0$, где A_{∞} – предельная адсорбция, выражаемая числом молей адсорбата на единицу массы адсорбента; N_A – число Авогадро; ω_0 – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата, рассчитывают удельную поверхность.

В качестве адсорбатов используют инертные газы (азот, аргон, криптон и др.), которые проявляют слабое межмолекулярное взаимодействие на поверхности адсорбента, что находится в соответствии с

исходными допущениями теории и обеспечивает достоверность получаемых результатов.

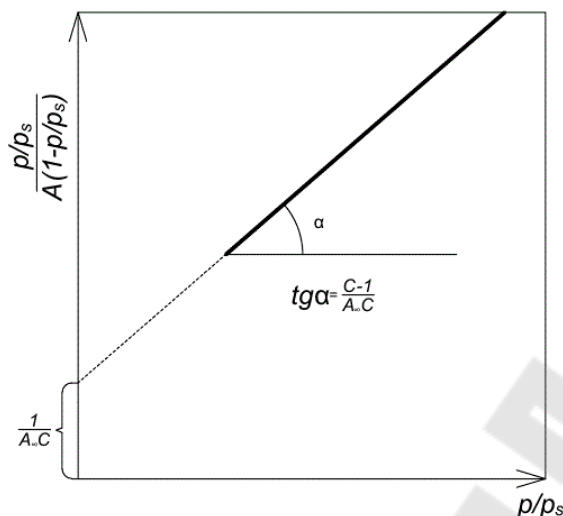


Рис. 7.3. Изотерма полимолекулярной адсорбции в координатах линейной формы уравнения БЭТ

Значения площади, занимаемой молекулой адсорбата в заполненном монослое ω_0 , принимают равной для азота $0,162 \text{ нм}^2$, аргона – $0,138 \text{ нм}^2$, криптона $0,195 \text{ нм}^2$. Для увеличения адсорбции таких газов ее ведут при низких температурах, откуда и частое название метода БЭТ – метод низкотемпературной адсорбции.

7.3.4. Потенциальная теория Поляни

Потенциальная теория Поляни была предложена для термодинамического описания полимолекулярной адсорбции. Она устанавливает связь величины адсорбции с изменением давления пара (газа) и с теплотами адсорбции, исходя из объема адсорбционного пространства. Наиболее удачно теория Поляни предсказывает зависимость величины адсорбции от температуры.

Согласно теории Поляни, вблизи поверхности адсорбента существует потенциальное адсорбционное силовое поле, убывающее с расстоянием от поверхности. Вследствие этого давление адсорбтива, равное вдали от поверхности p , вблизи нее возрастает и на некотором расстоянии достигает значения p_s , при котором адсорбтив конденсируется. Объем слоя между поверхностью раздела и геометрическим местом точек, где $p = p_s$, заполнен жидкостью, которой приписываются нормальные значения физических свойств объемной жидкости. Обратимая изотермическая работа ε адсорбционных сил, определяе-

мая по уравнению $\varepsilon = RT \ln p/p_s$, называется адсорбционным потенциалом, а вся концепция – потенциальной теорией адсорбции. Этот потенциал характеризует работу против действия адсорбционных сил. При заданной величине объема V адсорбционного слоя потенциал ε не зависит от температуры (вследствие независимости дисперсионных сил от температуры). Такая температурная инвариантность дает возможность пересчитывать адсорбцию с одной температуры на другую, хотя уравнения изотермы адсорбции на основе излагаемой теории вывести не удалось.

Важная особенность потенциальных кривых адсорбции, была обнаружена М. М. Дубининым. Она заключается в том, что характеристические кривые для одного и того же адсорбента и разных адсорбатов при всех значениях объемов адсорбата в поверхностном слое находятся в постоянном соотношении β :

$$(\varepsilon/\varepsilon_0)_V = \beta \quad (7.20)$$

где ε_0 – адсорбционный потенциал для адсорбата, выбранного за стандарт.

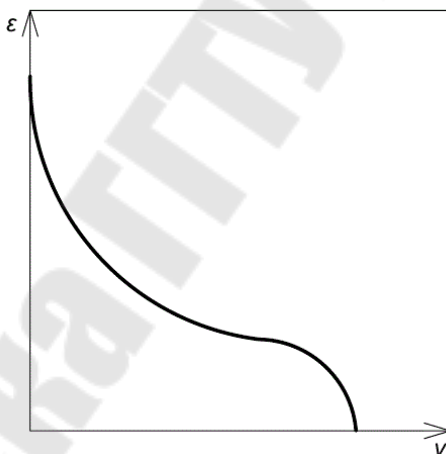


Рис. 7.4. Потенциальная характеристическая кривая адсорбции

Коэффициент β был назван коэффициентом аффинности. Отсюда следует, что зная характеристическую кривую для одного адсорбата и коэффициент аффинности для другого адсорбата по отношению к первому, можно вычислить изотерму адсорбции второго адсорбата на том же адсорбенте.

7.4. Теория капиллярной конденсации

Удерживание газов и паров пористыми телами, т.е. их адсорбционная способность, зависят как от природы взаимодействующих

тел, так и от структуры пористого тела. Если структурный фактор для макропористых адсорбентов имеет малое значение, то уже для переходнопористых тел его роль резко возрастает. Это обусловлено в первую очередь проявлением капиллярных сил, действие которых с ростом дисперсности тела непосредственно связано со сродством адсорбата к адсорбенту. Такое сродство достаточно, чтобы поверхность пористого тела смачивалась жидкостью, появляющейся в результате конденсации пара в порах. Только при условии смачивания капиллярные силы будут втягивать адсорбат в поры и обеспечивать адсорбционную способность пористого тела. Чем меньше размер пор, тем сильнее капиллярное удерживание адсорбата. Если поверхность не смачивается, то наблюдается капиллярное выталкивание вещества из пор, адсорбция на несмачиваемых телах минимальна и возможна только на ровной поверхности и в крупных порах.

Если в поре образовался вогнутый мениск адсорбата, то в ней начинается конденсация при $p/p_s < 1$. Согласно уравнению Кельвина:

$$RT \ln \frac{p_s}{p} = \frac{2\sigma V}{r}, \quad (7,21)$$

где σ – поверхностное натяжение адсорбата, V – его мольный объем, r – радиус кривизны мениска.

Капиллярная конденсация приводит к резкому подъему изотермы адсорбции. При этом часто (но не всегда) наблюдается так называемый адсорбционный гистерезис, т.е. несовпадение адсорбционной и десорбционной ветвей изотермы (рис. 7.5).

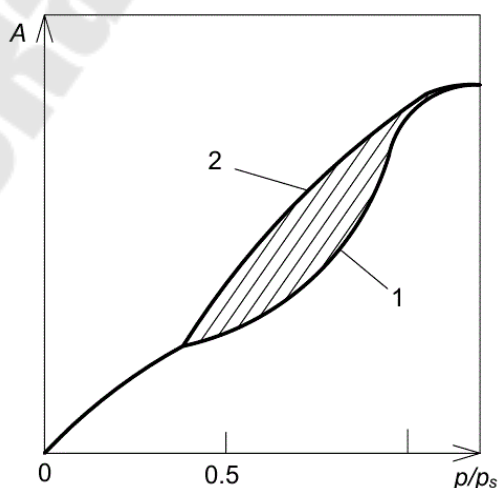


Рис. 7.5. Изотерма адсорбции при капиллярной конденсации: 1 – кривая адсорбции; 2 – кривая десорбции

Как правило, это связано с тем, что формы менисков при адсорбции и десорбции не совпадают.

Капиллярную конденсацию используют для определения размеров пор адсорбента.

7.5. Поверхностно-активные вещества. Изотермы адсорбции и поверхностное натяжение растворов ПАВ. Уравнение Шишковского

При адсорбции изменяются свойства поверхностного слоя, в частности, поверхностное натяжение. Адсорбирующиеся вещества могут понижать поверхностное натяжение (поверхностно-активные вещества – ПАВ), повышать поверхностное натяжение (поверхностно-инактивные вещества) и не влиять на поверхностное натяжение (поверхностно-неактивные вещества).

Рассмотрим только ПАВ, так как они имеют широкое применение. Способностью уменьшать поверхностное натяжение, т.е. поверхностной активностью, обладают молекулы веществ, имеющие неполярные гидрофобные углеводородные части («хвосты») и полярные гидрофильные группы («головы»).

К полярным принадлежат группы, например:



В качестве примера ПАВ можно привести молекулы валериановой кислоты $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{COOH}$ и натриевой соли стеариновой кислоты, входящей в состав мыла $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{COONa}$.

Поверхностная активность обусловлена гидрофобной частью молекул ПАВ («хвостами»), которые выталкиваются из полярного растворителя, в то время как гидрофильные группы («головы») удерживают молекулы ПАВ на границе раздела фаз. Таким образом, молекулы ПАВ концентрируются (адсорбируются) на границе раздела фаз, причем гидрофобная их часть обращена в сторону газа или неполярной жидкости, гидрофильная часть – сторону полярной жидкости или твердого гидрофильного адсорбента.

Концентрация ПАВ в поверхностном слое на несколько порядков выше, чем в объеме жидкости, поэтому даже при малом содержании ПАВ (0,01 ÷ 0,1 мас. долей %) они значительно снижают поверхностное натяжение, например, у воды при 298 К от 72,8 до 25 кДж/м². Поверхностная активность ПАВ возрастает с увеличением длины углеводородной части молекул и их концентрации.

Сильная зависимость поверхностного натяжения водного раствора ПАВ от их концентрации позволяет применительно к ПАВ совместно решить уравнения Гиббса $\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$ и Генри $\Gamma = K_2 c$. Совместное решение этих уравнений дает линейную изотерму поверхностного натяжения при малых концентрациях ПАВ в растворе:

$$\sigma = \sigma_0 - K_2 RTc \quad (7.22)$$

где σ_0 –поверхностное натяжение растворителя.

Совместное решение адсорбционного уравнения Гиббса с уравнением Лэнгмюра $\Gamma = \Gamma_\infty \frac{Kc}{1 + Kc}$ для ПАВ дает уравнение Шишковского, связывающее изменение поверхностного натяжения раствора с концентрацией растворенного ПАВ в объеме:

$$\sigma = \sigma_0 - \Gamma_\infty RT \ln(1 + Kc) \quad (7.23)$$

Уравнения Гиббса, Генри, Лэнгмюра и Шишковского по экспериментальным данным о поверхностном натяжении растворов позволяют рассчитать следующие величины и характеристики: адсорбцию ПАВ на межфазной границе раствор – воздух и раствор – твердый адсорбент; толщину адсорбционного слоя; линейные размеры молекул ПАВ; предельную адсорбцию поверхностного слоя; удельную поверхность катализатора, а также исследовать свойства поверхностных пленок.

7.6. Влияние структуры пористого тела на адсорбцию

В отличие от адсорбции на телах с ровной поверхностью адсорбция на пористых телах существенно зависит от структуры пористого тела, от его пористости и размера пор. Как уже отмечалось, положительная адсорбция на пористых телах возможна при наличии достаточного сродства между адсорбентом и адсорбатом для обеспечения смачивания.

При малых давлениях закономерности адсорбции в макропористых и переходнопористых адсорбентах, как и для адсорбции на ровной поверхности, определяются главным образом, природой взаимодействующих компонентов (адсорбента и адсорбата). Чтобы увеличить адсорбцию, подбирают адсорбенты, полученные из веществ, имеющих большее сродство к данному адсорбату. Микропористая структура обеспечивает резкое увеличение адсорбционного потен-

циала вследствие перекрытия поверхностных сил. Поэтому для увеличения адсорбционной способности адсорбентов при малых давлениях изменяют их структуру, превращая их в микропористые тела. Показательным примером является активирование углей; можно получать активные угли с широким спектром размеров пор.

С увеличением давления газа и пара начинают действовать капиллярные силы в переходных порах. В связи с этим адсорбционный потенциал возрастает по сравнению с потенциалом при адсорбции на ровной поверхности (или в макропорах) и конденсация происходит при меньших давлениях. Чем меньше размер пор, тем при более низких давлениях они заполняются.

Пористость и дисперсность определяют удельную поверхность адсорбентов, с увеличением которой растет количество извлекаемого вещества, приходящегося на единицу массы (или объема) адсорбента – емкость адсорбента. При одной и той же массе адсорбента с ростом удельной поверхности уменьшается равновесная концентрация в объеме раствора. Удельная поверхность выступает в роли термодинамического параметра дополнительно к давлению и температуре. Эффект увеличения удельной поверхности проявляется, например, при извлечении ПАВ с помощью эмульгирования или пенообразования. При введении эмульгаторов или пенообразователей резко возрастает межфазная поверхность (дисперсность) и соответственно увеличивается количество извлекаемого ПАВ из объемной фазы. Механическим способом снимают всплывающую пену, а вместе с ней и извлекаемое ПАВ.

Структура пористого тела в значительной степени может влиять на кинетику адсорбции. При адсорбции на пористых телах появляется стадия переноса вещества внутри пор, для которой характерен диффузионный механизм. Часто эта стадия определяет время установления адсорбционного равновесия.

7.7. Роль поверхностных явлений в различных процессах

Адсорбция газов и паров широко применяется для извлечения из газовых смесей и для полного разделения смесей. Активные угли применяют для рекуперации растворителей: ацетона, бензола, ксилола, сероуглерода, хлороформа и других, выбросы которых промышленными предприятиями оцениваются в сотни тысяч тонн.

Большое количество диоксида серы выбрасывается в атмосферу промышленными предприятиями разных стран мира: тепловыми электростанциями, предприятиями черной и цветной металлургии и

др. Для улавливания диоксида серы применяют адсорбционные установки, заполненные активными углями и цеолитами. Адсорбционный метод используют также для очистки воздуха от других агрессивных газов и осушки газов в различных целях: для повышения теплотворной способности природного газа, обеспечения сухой атмосферы в производствах и т.д.

Адсорбция газов и паров обуславливает и сопровождает многие промышленные и природные процессы. Так, адсорбция компонентов является важнейшей стадией любой гетерогенной реакции, протекающей в системе газ – твердое тело, так как твердая фаза может обмениваться веществом только с адсорбированным слоем. При образовании новой фазы сначала путем флуктуации должны образоваться термодинамически неустойчивые зародыши новой фазы. Вероятность флуктуаций определяется работой для ее осуществления. Эта работа связана с наличием у зародыша большой удельной поверхности и должна зависеть, поэтому от поверхностного натяжения на границе зародыш – среда. Поэтому вероятность возникновения зародыша должна, с одной стороны, зависеть от величины поверхностного натяжения и от присутствия веществ, изменяющих это поверхностное натяжение. С другой стороны, вещества, адсорбируясь на растущей фазе, могут затормозить этот рост. Процессы рассматриваемого типа имеют значение при использовании так называемых модификаторов. Добавка некоторых веществ (например, бора) уменьшает величину зерна при кристаллизации чугуна.

Процесс перехода элементов из одной фазы в другую (например, из металла в шлак) имеет в качестве одной из последовательных стадий переход через поверхность раздела. Если этот процесс является самым медленным, то его скорость определит общую скорость процесса. Переход через границу раздела зависит от состояния поверхности и адсорбции на ней реагирующих и других компонентов. Отметим, однако, что в основном скорость перехода определяется диффузией.

Огромную роль адсорбция играет в гетерогенном катализе, когда на поверхности катализатора происходит концентрирование компонентов, определенное ориентирование их молекул, поляризация или вообще переход в наиболее активное состояние, которое способствует ускорению превращения вещества.

Особое значение поверхностные явления имеют для понимания свойств твердых тел и протекающих в них процессов. В металлах на-

ряду с внешней поверхностью раздела существуют внутренние поверхности. Это прежде всего границы между зёрнами. Избыточная энергия, связанная с ними, пропорциональна их поверхности. Поэтому оправдано понятие пограничного сгущения свойств и можно говорить об адсорбции на границах зёрен.

Малые количества примесей, адсорбированных на этих границах, могут существенно изменять многие свойства тел. Так, сотые и даже тысячные доли процента олова резко снижают прочность жаропрочных сплавов при высоких температурах.

Разрушение и пластическая деформация твердых тел также связаны с явлениями, проходящими на поверхностях раздела. Разрушение начинается с микротрещин, которые легче возникают у границ раздела.

При пластической деформации происходит выход дислокаций на поверхность, что связано с увеличением поверхности и требует дополнительной затраты энергии, пропорциональной поверхностному натяжению.

П. А. Ребиндер показал, что и пластическая деформация и разрушение могут быть существенно облегчены с помощью адсорбирующихся добавок (адсорбционное облегчение деформации).

С поверхностными явлениями непосредственно связаны трение твердых тел, сварка, пайка и пр. На границе двух твердых тел возникают места контактной сварки, где близкие атомы разных металлов вступают в химическую связь (имеют общие электроны проводимости).

При движении тел происходит разрушение этих контактов. Энергия, затрачиваемая при этих микрокатастрофах, представляет в некоторых случаях существенный компонент энергетических потерь при трении.

Перечисленные примеры не охватывают, конечно, всех многочисленных применений поверхностных явлений в технике.

ТЕМА 8. ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

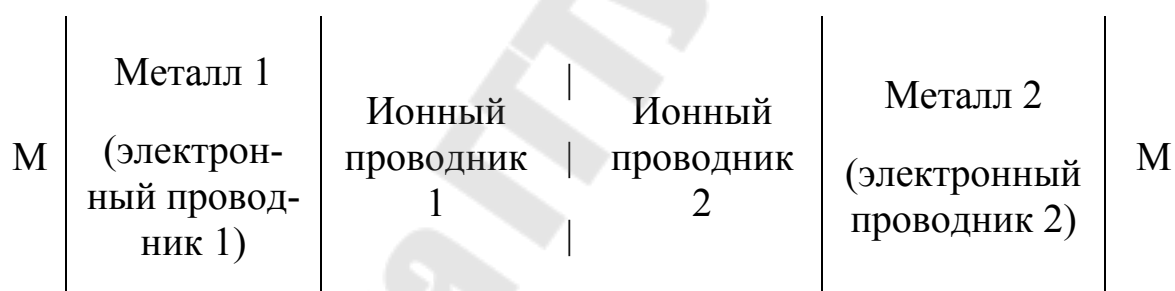
8.1 Гальванический элемент. Типы гальванических элементов. Термодинамика гальванического элемента

Любая химическая реакция связана с перемещением электронов. Поэтому в принципе химические реакции могут быть использованы для получения электрического тока. При этом источником электриче-

ской энергии является энергия, освобождающаяся при химической реакции. Превращение энергии химической реакции в электрическую возможно лишь при помощи специального устройства, называющегося гальваническим элементом. Такое устройство позволяет направлять поток электронов по металлическим проводникам.

Гальванические элементы имеют разное назначение. Так, некоторые из них применяют в качестве источников постоянного тока, например, элементы Якоби-Даниэля, Лекланше, аккумуляторы. С другой стороны, изучение электродвижущей силы (э. д. с.) широко используют во многих физико-химических исследованиях. Так, по э. д. с. гальванического элемента можно определить изменение энергии Гиббса, происходящее в результате реакции, протекающей в элементе, а также соответствующие изменения энтропии и энтальпии. Метод э. д. с. широко применяют при исследовании свойств растворов электролитов, например, при определении коэффициентов активности, констант диссоциации, рН водных и неводных растворов и т.п.

Гальванический элемент – это комбинация электронных и ионных проводников (одного или нескольких). В качестве примера рассмотрим гальванический элемент, представленный схемой (I):



При схематическом изображении гальванического элемента границу между металлом и электролитом, через которую идет ток при замыкании элемента, обозначают вертикальной сплошной линией, а границу между двумя растворами (жидкостное соединение), через которую также идет ток, – вертикальной штриховой. Буква М символизирует металлический провод, чаще всего медный; в дальнейшем при записи элементов провода опускаются.

Элемент называется правильно разомкнутым, если на обоих концах его находится один и тот же проводник (металл М).

Разность электрических потенциалов на концах (полюсах) правильно разомкнутого элемента и представляет собой его э. д. с. В месте контакта проводника М с металлами 1 и 2 возникает *контактная*

разность потенциалов, постоянная при данной температуре и входящая в э. д. с. элемента, как постоянное слагаемое.

Элемент (I) можно условно разделить на два полуэлемента, состоящих из металлического электрода и раствора. Любой полуэлемент можно записать в виде следующей схемы:



Различают два основных типа гальванических элементов:

Без жидкостного соединения – элементы без переноса;

С жидкостным соединением – элементы с переносом.

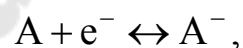
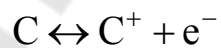
На схеме (I) представлен элемент с переносом, так как в нем имеется контакт двух ионных проводников – 1 и 2.

Схема



описывает элемент без переноса. Здесь СА – электролит, С и А – электронные проводники 1 и 2.

Так как электрический ток в металлах переносится электронами, а в растворах – ионами, то через границу металл – раствор ток проходит только в том случае, если на этой границе возможен процесс, позволяющий току «сменить» носитель электричества. Таким процессом является гетерогенная реакция, носящая название *электрохимической* или *электродной реакции*, в которой должны участвовать электроны металла и ионы раствора. В гальваническом элементе (III) такими электродными реакциями могут быть, например, следующие:



где e^- – электрон; черточки под символами веществ А и С обозначают, что эти вещества находятся в виде фаз постоянного состава.

Эти реакции возможны только в том случае, если внутри гальванического элемента (III) проходит электрический ток слева направо. Если ток через элемент имеет противоположное направление, то реакции протекают справа налево. При прямом направлении тока в результате протекания двух электродных реакций в элементе в целом происходит суммарный процесс:



После прохождения через элемент 1 F кулонов электричества (1 F) образуется по 1 экв ионов С^+ и А^- и исчезает такое же количество

веществ С и А в соответствии с законом Фарадея. Гальванический элемент, таким образом, может служить источником электрического тока и, следовательно, совершать электрическую работу, благодаря протеканию в нем химической реакции (1). Если все процессы в этом элементе происходят обратимо и при $T, p = \text{const}$, то электрическая работа, совершаемая элементом при прохождении $1 F$ и равная FE , будет максимально полезной работой процесса и в соответствии с уравнением $\Delta G = -nFE$ равна убыли энергии Гиббса при образовании 1 экв ионов C^+ и A^- по реакции (1):

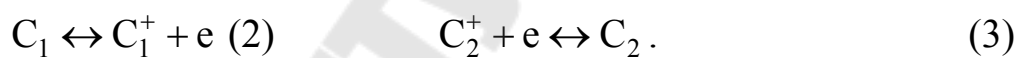
$$\Delta G = -FE.$$

Гальванический элемент с переносом можно представить следующей схемой:

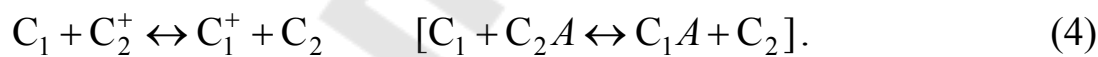


где C_1 и C_2 – электронные проводники металлы 1 и 2; C_1A и C_2A – соли этих металлов (с анионом A^-) в растворе.

Так же как и в элементе (III), прохождение электрического тока через элемент (IV) оказывается возможным из-за протекания двух электродных реакций:



Суммарной реакции отвечает уравнение:



Однако в отличие от элемента без переноса (III), здесь суммарная реакция (4) представляет собой не единственный процесс, сопровождающийся прохождением тока через элемент (IV), так как ток переносит еще некоторое количество ионов C_1^+ слева направо и ионов A^- справа налево непосредственно через границу между двумя растворами (изображенную на схеме вертикальной пунктирной линией). Таким образом, в элементах с переносом суммарный эффект прохождения тока оказывается более сложным, и уравнение $\Delta G = -nFE$ должно применяться с некоторой поправкой, если ΔG относить к реакции (4).

Уравнение $\Delta G = -nFE$ показывает, что путем измерения э. д. с. обратимого гальванического элемента можно определить величину ΔG , т. е. химическое сродство реакции, протекающей в элементе. Этим и обусловлено большое значение гальванических элементов в физической химии. Э. д. с. элемента для этой цели должна быть изме-

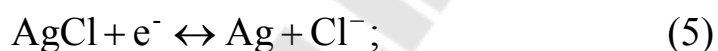
рена в условиях обратимого прохождения через него электрического тока, что возможно не для всяких гальванических элементов, а только для так называемых обратимых элементов и только при очень малой плотности тока (обычно 10^{-7} А/см², а иногда еще гораздо меньше).

Более сильные токи вызывают необратимые явления на границе металл – раствор (*поляризация электродов*) и, таким образом, делают весь процесс необратимым.

Характерным для любого электродного процесса является участие в нем электронов.

В качестве примеров электродов с более сложными электродными процессами можно привести следующие:

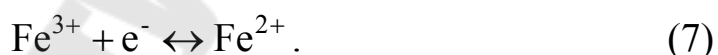
хлорсеребряный электрод – Cl^- , $\text{AgCl} \mid \text{Ag}$ –



водородный электрод – $\text{H}^+ \mid \text{H}_2(\text{г.}) (\text{Pt})$ –

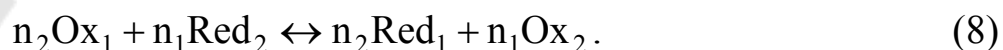


Окислительно-восстановительные электроды – $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \mid \text{Pt}$ –



Как в приведенных примерах, так и в любом другом случае электродная реакция представляет собой обратимый окислительно-восстановительный процесс (отнятие электрона есть процесс окисления, а присоединение – восстановления). Сокращенно он называется оксред-процессом. Оксред-система содержит вещества, составляющие окисленную форму системы [они записаны в сумме с электронами в левой части уравнений (5–7)], и вещества, составляющие восстановленную форму системы (они записаны в правой части уравнений). Обе формы подобной системы могут состоять из одного или многих веществ, некоторые из которых могут находиться в виде фаз постоянного состава.

В общем виде суммарно две электродные реакции, протекающие в любом обратимом гальваническом элементе при прохождении через него электрического тока, можно представить уравнением



где Ox – окисленная форма, Red – восстановленная.

Таким образом, в этой реакции взаимодействуют две оксред-системы: $\text{Ox}_1 - \text{Red}_1$ и $\text{Ox}_2 - \text{Red}_2$.

Приращение энергии Гиббса, сопровождающее превращение исходных веществ в конечные при $T, p = \text{const}$ в результате прохождения через элемент nF , равно:

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln \left[(\text{Red}_1)^{n_2} (\text{Ox}_2)^{n_1} / (\text{Ox}_1)^{n_2} (\text{Red}_2)^{n_1} \right] \quad (9)$$

где K – константа равновесия реакции (8); а слагаемое в скобках произведения активностей веществ, находящихся в гальваническом элементе и участвующих в реакции (8).

Уравнение (9) связывает химическое сродство реакции, протекающей в гальваническом элементе с активностями веществ в нем. С другой стороны, величина $-\Delta G$ равна максимальной работе обратимого элемента: $-\Delta G = nFE$. При подстановке (9) получим:

$$E = (\mathcal{Q}/n) \lg K + (\mathcal{Q}/n) \lg \left[(\text{Ox}_1)^{n_2} (\text{Red}_2)^{n_1} / (\text{Red}_1)^{n_2} (\text{Ox}_2)^{n_1} \right], \quad (10)$$

где $\mathcal{Q} = 2,303 RT/F$.

Уравнение (10) показывает, что э. д. с. обратимого гальванического элемента при $T, p = \text{const}$ зависит, с одной стороны, от стандартного химического сродства реакции: $\Delta G^0 = -RT \ln K$, а с другой – от состояния (активностей) веществ, участвующих в электродных реакциях. Поэтому измерения э. д. с. обратимых гальванических элементов могут служить как для экспериментального определения стандартного химического сродства различных реакций, так и для определения активностей (и коэффициентов активности) веществ в растворах.

Множитель $\mathcal{Q} = 2,303 RT/F$ в вышеприведенных уравнениях представляет собой величину, пропорциональную абсолютной температуре. Его можно рассматривать, как абсолютную температуру, выраженную в электрохимических единицах (1 В/экв или 1 мВ/экв); значение \mathcal{Q} при различных температурах приведены в таблице 8.1.

Из уравнения $-\Delta G = nFE$ и основных термодинамических формул

$$(\partial \Delta G / \partial T)_p = -\Delta S \text{ и } \Delta G = \Delta H + T(\partial \Delta G / \partial T)_p = \Delta H - T\Delta S$$

легко получить важные соотношения, связывающие э. д. с. обратимого гальванического элемента с основными термодинамическими величинами, характеризующими химические превращения:

$$\Delta S = nF(\partial E / \partial T)_p; \quad (11)$$

$$\Delta H = -nFE + nFT(\partial E/\partial T)_p. \quad (12)$$

Таблица 8.1.

Значения множителя \mathcal{E} при различных температурах

Температура		\mathcal{E} , мВ
°С	К	
0	273,2	54,18
10	283,2	56,16
18	291,2	57,75
25	298,2	59,14
50	323,2	64,1
70	343,2	68,06
100	373,2	74,01

Таким образом, из измерений э. д. с. обратимого гальванического элемента можно определить приращения: энергии Гиббса (химическое сродство) ΔG ; энтальпии ΔH (теплоту реакции); энтропии ΔS , происходящие вследствие протекания в элементе химической реакции (9) при постоянстве температуры, давления и состояния всех веществ, участвующих в реакции (т. е. при постоянстве состава системы).

Температурный коэффициент э. д. с. элемента $(\partial E/\partial T)_p$ может быть положительным, отрицательным или равным нулю. Рассмотрим эти случаи:

1. $\partial E/\partial T = 0$; согласно (12)

$$nFE = -\Delta G = -\Delta H,$$

т. е. максимальная электрическая работа элемента равна убыли его энтальпии. Про такой элемент можно сказать, что он «работает за счет убыли энтальпии системы» (за счет теплового эффекта происходящей в ней реакции). Если подобный элемент заставить работать в адиабатических условиях, то его температура меняться не будет.

2. $\partial E/\partial T > 0$; согласно (12)

$$nFE = -\Delta G > -\Delta H,$$

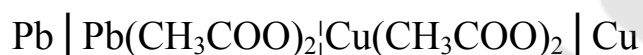
т. е. максимальная электрическая работа элемента больше убыли его энтальпии. Работая в изотермических условиях, такой элемент поглощает энергию из окружающего пространства, а работая в адиабатических условиях, охлаждается (понижает свою температуру). Про

такой элемент иногда говорят, что он «работает с охлаждением». Разность

$$nFE - (-\Delta H) = Q_p = nFT \cdot \partial E / \partial T$$

Представляет собой теплоту Q_p , поглощаемую элементом извне при прохождении через него nF Кл в условиях постоянства температуры, давления и состава системы.

К числу таких элементов относится следующий элемент с переносом



$$n = 2; E = 0,4764 \text{ В при } 15 \text{ }^\circ\text{C}; \partial E / \partial T = 0,00041 \text{ В/К};$$

$$Q_p = nFE - (-\Delta H) = nFT \cdot \partial E / \partial T = 22700 \text{ Дж/моль.}$$

$$3. \partial E / \partial T < 0; \text{ согласно (12)}$$

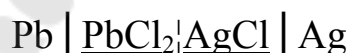
$$nFE < -\Delta H,$$

т. е. максимальная электрическая работа элемента меньше убыли его энтальпии. Работая в изотермических условиях, такой элемент должен выделять энергию в форме теплоты в окружающую среду в количестве:

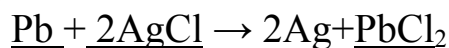
$$Q_p = -nFT \cdot \partial E / \partial T = -\Delta H - nFE.$$

Работая в адиабатических условиях, он нагревается (повышает свою температуру).

Примером элемента с отрицательным температурным коэффициентом э. д. с. является элемент без переноса:



При прохождении $2F$ электричества в этом элементе протекает реакция



При $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $E = 0,4900 \text{ В}$; $\partial E / \partial T = 0,000186 \text{ В/К}$; $n = 2$; для $25 \text{ }^\circ\text{C}$ получим:

$$\Delta G = -2 \cdot 96495 \cdot 0,4900 = -94690 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta S = nF \cdot \partial E / \partial T = 2 \cdot 96495(-0,000186) = -35,9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -94690 - 298 \cdot 35,9 = -105390 \text{ Дж/моль};$$

$$Q = T\Delta S = -298 \cdot 35,9 = -10700 \text{ Дж/моль.}$$

Последнее значение характеризует количество теплоты, выделяемой элементом в окружающую среду при прохождении через него $2F$ при $T = 298 \text{ K}$.

В большинстве случаев реакция, протекающая в работающем гальваническом элементе, – это экзотермический процесс ($\Delta H < 0$). Однако могут быть и такие гальванические элементы, в которых протекает эндотермическая реакция ($\Delta H > 0$). В этом случае температурный коэффициент э. д. с. элемента должен быть положительным $\partial E / \partial T > 0$.

8.2. Электродные потенциалы

Э д. с. любого правильно разомкнутого элемента можно рассматривать как сумму нескольких «скачков» потенциала (гальванического потенциала). Рассмотрим в качестве примера гальванический элемент без переноса (рис.8.1.)

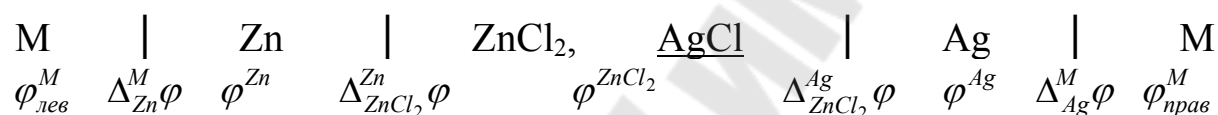


Рис. 8.1. Распределение электрического потенциала в гальваническом элементе

Под записью элемента схематически изображено распределение электрического потенциала φ вдоль всего элемента. Так как элемент разомкнут, то в пределах каждой проводящей фазы, входящей в состав элемента, электрический потенциал постоянен. Однако на границе фаз значение потенциала φ изменяется скачком. В направлении вдоль элемента слева направо первый скачок потенциала – *контактный потенциал* – соответствует границе двух металлов: проводника М и электрода (Zn). Этот скачок потенциала обозначают через $\Delta_{\text{Zn}}^{\text{M}} \varphi$: $\Delta_{\text{Zn}}^{\text{M}} \varphi = \varphi^{\text{M}} - \varphi^{\text{Zn}}$, где φ^{M} и φ^{Zn} – внутренние потенциалы фаз металла М и Zn. При $T = \text{const}$ $\Delta_{\text{Zn}}^{\text{M}} \varphi = \text{const}$.

Следующий скачок потенциала возникает на границе Zn | раствор ZnCl₂. Обозначим его через $\Delta_{\text{ZnCl}_2}^{\text{Zn}} \varphi$: $\Delta_{\text{ZnCl}_2}^{\text{Zn}} \varphi = \varphi^{\text{Zn}} - \varphi^{\text{ZnCl}_2}$, где φ^{ZnCl_2} – внутренний потенциал фазы раствора.

Скачок потенциала $\Delta_{\text{ZnCl}_2}^{\text{Zn}} \varphi$ представляет собой частный случай разности электрических потенциалов $\Delta_{\text{p}}^{\text{M}} \varphi$ между металлом М и рас-

твором (р), который может обратимо взаимодействовать (с помощью соответствующей окислительно-восстановительной электродной реакции) с металлом М при прохождении электрического тока через поверхность их раздела. Эту разность потенциалов принято называть *электродным потенциалом* или потенциалом электрода М. Для краткости будем обозначать его символом $\Delta\varphi_M$, $\Delta_p^M\varphi = \varphi^M - \varphi^p = \Delta\varphi_M$.

Абсолютное значение электродного потенциала определить нельзя, так как нельзя определить работу переноса абстрактного «пробного» заряда из одной фазы в другую. Заряд всегда переносится вместе с его материальным носителем – электроном или ионами. Носитель по-разному химически взаимодействует с каждой фазой.

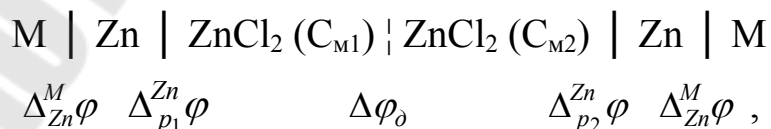
Следующий скачок потенциала также является электродным потенциалом: $\Delta_{ZnCl_2}^{Ag}\varphi = \varphi^{Ag} - \varphi^{ZnCl_2}$.

Наконец, последний скачок потенциала: $\Delta_{Ag}^M\varphi = \varphi^M - \varphi^{Ag}$.

Алгебраическая сумма всех четырех скачков потенциала представляет собой э. д. с. гальванического элемента, равную разности потенциалов проводников М, находящихся справа и слева

$$\begin{aligned} E &= \Delta_{Ag}^M\varphi + \Delta_{ZnCl_2}^{Ag}\varphi - \Delta_{Zn}^M\varphi - \Delta_{ZnCl_2}^{Zn}\varphi = \\ &= \varphi_{прав}^M - \varphi^{Ag} + \varphi^{Ag} - \varphi^{ZnCl_2} - \varphi_{лев}^M + \varphi^{Zn} - \varphi^{Zn} + \varphi^{ZnCl_2} = \\ &= \varphi_{прав}^M - \varphi_{лев}^M \end{aligned} \quad (13)$$

Таким образом, э. д. с. гальванического элемента без переноса рассматривается как разность двух электродных потенциалов плюс некоторая постоянная, не зависящая от состава раствора. Э. д. с. элемента с переносом включает кроме этих величин еще и скачок потенциала на границе двух соприкасающихся растворов $\Delta\varphi_\delta$, называемый *диффузионным потенциалом*. Например, для элемента с переносом – концентрационного элемента с двумя цинковыми электродами:



э. д. с. выражена алгебраической суммой пяти скачков потенциала:

$$E = \Delta_{Zn}^M\varphi + \Delta_{p2}^{Zn}\varphi + \Delta\varphi_\delta - \Delta_{p1}^{Zn}\varphi - \Delta_{Zn}^M\varphi$$

или

$$E = \Delta_{p_2}^{Zn} \varphi - \Delta_{p_1}^{Zn} \varphi + \Delta \varphi_{\partial}, \quad (14)$$

где p_1 и p_2 выражают фазы левого и правого растворов.

Причина возникновения разности потенциалов между двумя проводящими фазами, находящимися в электрохимическом равновесии, заключается в следующем. При соприкосновении двух заряженных проводников (безразлично каких: ионных или электронных) носители электрических зарядов, т.е. ионы или электроны, вообще говоря, не находятся в равновесии в этих фазах даже в том случае, если последние не заряжены. Поэтому ионы или электроны начнут перемещаться из той фазы, где их химический потенциал больше, в ту, где он меньше, перенося с собой в последнюю тот заряд, с которым они связаны. Точнее говоря, при соприкосновении двух фаз носители электричества не находятся в равновесии вследствие их электрохимических потенциалов в обеих фазах и перемещаются из той фазы, где их электрохимический потенциал больше, в ту, где он меньше. Вследствие этого одна из фаз заряжается положительно, а другая – отрицательно, и разность электрических потенциалов между ними изменяется до тех пор, пока не наступит равновесие.

Равновесие частиц носителей электричества наступит тогда, когда их электрохимические потенциалы ($\tilde{\mu}_i$) сделаются одинаковыми в обеих фазах: $\tilde{\mu}_i^I = \tilde{\mu}_i^{II}$. Так как $\tilde{\mu} = \mu_i + z_i F \varphi$ в каждой фазе, то:

$$\mu_i^I - \mu_i^{II} = z_i F (\varphi^{II} - \varphi^I) = z_i F \Delta_I^II \varphi, \quad (15)$$

где z_i – электровалентность носителя, т. е. число элементарных зарядов частиц-носителя; положительное для положительно заряженных и отрицательное для отрицательно заряженных.

Таким образом, скачок электрического потенциала $\Delta \varphi$ между двумя фазами при равновесии определяется разностью химических потенциалов носителя электричества в этих фазах и зарядом его частиц.

В металлических фазах носителем электричества являются электроны, химический потенциал которых μ_e в каждом металле можно считать постоянным при $T = \text{const}$, вследствие чего разности потенциалов между двумя соприкасающимися металлами постоянны (при $T = \text{const}$).

Если носителем электрического заряда, способным проходить через границу фаз, являются частицы $A_i^{z_i}$, несущие заряд, равный z_i

положительных элементарных зарядов, то согласно уравнению (15) межфазный скачок потенциала равен:

$$\Delta_I^II \varphi = (\mu_i^I - \mu_i^{II}) / z_i F = \varphi^{II} - \varphi^I.$$

Если обе фазы являются фазами переменного состава, то химические потенциалы носителя в них могут быть представлены следующими равенствами:

$$\mu_i^I = \mu_i^{0I} + RT \ln a_i^I \text{ и } \mu_i^{II} = \mu_i^{0II} + RT \ln a_i^{II}.$$

Отсюда:

$$\Delta_I^II \varphi = \varphi^{II} - \varphi^I = \Delta_I^II \varphi^0 + (\mathfrak{D}/z_i) \lg(a_i^I / a_i^{II}), \quad (16)$$

где $\Delta_I^II \varphi^0 = (\mu_i^{0I} - \mu_i^{0II}) / z_i F$.

Если одна из фаз (вторая) есть фаза постоянного состава, то $\mu_i^{II} = const$ и уравнение (16) принимает более простой вид:

$$\Delta_I^II \varphi = \varphi^0 + (\mathfrak{D}/z_i) \lg a_i, \quad (17)$$

где a_i – активность носителя электричества в фазе переменного состава.

Обобщим понятие о потенциале металлического электрода. Когда мы имеем дело с металлическими электродами, погруженными в раствор, то носителями электричества, способными пересекать границу фаз, являются электроны. Металл является фазой постоянного состава, поэтому к металлическим электродам можно применять уравнение (17), которое для электронов ($z_i = -1$) принимает вид:

$$\Delta_p^M \varphi = \varphi^M - \varphi^p = \varphi_e^0 - \mathfrak{D} \lg a_e, \quad (18)$$

где a_e – активность электронов в растворе (фаза p).

Известно, что свободные электроны в водных растворах не могут существовать в течение сколь-нибудь длительного времени, тем не менее, можно говорить об их активности и химическом потенциале в растворах, так как имеется некоторая вероятность их появления в последнем и при том, большая, чем более сильными восстановительными (или более слабыми окислительными) свойствами обладает раствор (точнее, система, включающая в себя раствор и все фазы, находящиеся с ним в равновесии, в том числе и металл электрода). Если бы это было не так, то в растворах не могли бы протекать окислительно-восстановительные реакции.

Следовательно, активность электронов или их химический потенциал служит мерой вероятности образования в растворе свободных электронов и характеристикой восстановительных свойств последнего. Как видно из уравнения (18) разность потенциалов на границе металл – раствор, называемая электродным потенциалом, зависит от активности электронов в растворе антибатно: он уменьшается при увеличении активности электронов, т. е. при усилении восстановительных свойств системы.

Таким образом, электродный потенциал характеризует окислительную способность системы: он тем больше (тем более положителен), чем более сильными окислительными, и, следовательно, чем менее сильными восстановительными свойствами обладает раствор. Поэтому часто и особенно в тех случаях, когда атомы металла электрода не принимают участия в электродной реакции, электродный потенциал называют *окислительным потенциалом*.

Зависимость электродного потенциала от активности веществ (от состояния) оксред-системы описывается уравнением:

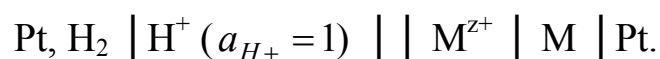
$$\Delta_p^M \varphi = \Delta \varphi^0 + \frac{\mathcal{Q}}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (19)$$

где n – число электронов, участвующих в реакции; a_{Ox} и a_{Red} – сокращенная запись произведений равновесных активностей, стоящих в числителе и знаменателе дроби, $\Delta \varphi^0 = \Delta \varphi_e^0 - (\mathcal{Q}/n) \lg K$.

Слагаемое $\Delta \varphi^0$ есть изотермическая постоянная; ее можно рассматривать как электродный потенциал, устанавливающийся, когда активности всех частиц-участников электродной реакции равны единице. Поэтому $\Delta \varphi^0$ называют стандартным электродным потенциалом или стандартным окислительным потенциалом. Уравнение (19) является наиболее общим уравнением для зависимости потенциала обратимого электрода от состава раствора (при $T, p = \text{const}$).

Международный союз по чистой и прикладной химии в 1953 г. принял конвенцию, которая определяет понятие «электродный потенциал» и устанавливает правила написания частных электродных реакций, суммарной электрохимической реакции и составных частей электрохимических систем.

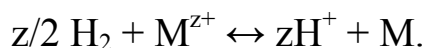
Электродный потенциал определяется как э. д. с. электрохимической системы (гальванического элемента), построенного по схеме



Справа расположен данный электрод, а слева – стандартный водородный. Диффузионный потенциал считается при этом элиминированным, что обозначается двумя вертикальными чертами, разделяющими растворы. Э. д. с. элемента представляет алгебраическую сумму трех слагаемых:

$$E_M = \Delta_{M^{z+}}^M \varphi - \Delta_{H^+}^{Pt} \varphi + \Delta_{Pt}^M \varphi = \varphi_{прав}^{Pt} - \varphi_{лев}^{Pt}.$$

В такой электрохимической системе происходит реакция:



Полуреакция, отвечающая правому электроду (М-электроду), будет:



Электрод обычно изображают упрощенно, соответственно, для этой реакции $M^{z+} | M$.

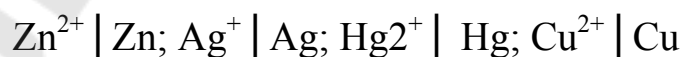
Электродный потенциал металла М, погруженного в раствор, содержащий его ионы, представляет разность внутренних потенциалов

$$\Delta\varphi_M = \Delta_{M^{z+}}^M \varphi = \varphi^M - \varphi^{M^{z+}}$$

отнесенную к гальвани-потенциалу стандартного водородного электрода $\Delta_{H^+}^{Pt} \varphi$, который, следовательно, условно принимается равным нулю. Такое условие применимо, так как абсолютное значение потенциала отдельного электрода мы измерить не можем, а можем измерить только разности потенциалов двух электродов, т. е. э. д. с. элемента.

8.3. Типы электродов

Электроды первого рода (электроды из активных металлов). Под активными понимают металлы, атомы которых принимают участие в электродной реакции. Электроды типа:



называют электродами 1-го рода.

Изображая такой электрод схемой $M^{z+} | M$ можно записать электродную реакцию уравнением: $M^{z+} + ze^- \rightarrow M$. Здесь оксред-система состоит из ионов M^{z+} в растворе (окисленная форма системы) и самого металла М (восстановленная форма системы) представляющего собой фазу постоянного состава.

Уравнение, описывающее зависимость электродного потенциала от активности ионов металла в растворе (уравнение Нернста), для электродов 1-го рода имеет вид:

$$\Delta\varphi_M = \Delta\varphi_M^0 + (\vartheta/z) \lg a_+ \quad (20)$$

где a_+ – активность ионов металла в растворе.

Например, для выше приведенного цинкового электрода уравнение будет записано: $\Delta\varphi_{Zn} = \Delta\varphi_{Zn}^0 + (1/2) \lg a_{Zn^{2+}}$.

Очевидно, что электродный потенциал линейно растет с увеличением $\lg a_{M^{z+}}$. Десятикратное увеличение активности делает электродный потенциал более положительным на ϑ (на 58 мВ при 20 °С) в случае однозарядных ионов, и на $1/2 \vartheta$ (на 29 мВ при 20 °С) в случае двухзарядных.

Если раствор является о чень разбавленным (менее 0,001 н.), то в уравнении (20) вместо активности можно написать их концентрацию, причем концентрация может быть выражена в любых единицах (молярной, моляльной, мольной доле)

$$\Delta\varphi_i = \Delta\varphi_c^0 + (\vartheta/z) \lg c_+ = \Delta\varphi_N^0 + (\vartheta/z) \lg N_i = \Delta\varphi_m^0 + (\vartheta/z) \lg m_+ \quad (21)$$

Это уравнение Нернста применимо также и к концентрированным растворам, если при изменении концентрации коэффициенты активности ионов металла остаются неизменными (например, при постоянном большом солевом фоне раствора, создаваемом посторонним электролитом).

По значению разности $\Delta\varphi_{M_2}^0 - \Delta\varphi_{M_1}^0$ можно вычислить также константу K химического равновесия реакции, так как $\Delta G^0 = -RT \ln K$.

В качестве примера вычислим константу равновесия реакции вытеснения свинца никелем из раствора:



Стандартное приращение энергии Гиббса, соответствующее этой реакции (на 2F): $\Delta G^0 = -RT \ln K$.

Реакция (22) реализуется в элементе $Ni \mid Ni^{2+} \parallel Pb^{2+} \mid Pb$, для которого :

$$E^0 = \Delta\varphi_{Pb}^0 - \Delta\varphi_{Ni}^0.$$

Так как: $2FE = -\Delta G^0$, то:

$$\lg K = (2/9)(\Delta\varphi_{Pb}^0 - \Delta\varphi_{Ni}^0) \quad (23)$$

Для 25 °С $\vartheta = 0,0591$; $\Delta\varphi_{Pb} = -0,126$ В; $\Delta\varphi_{Ni} = -0,25$ В. Подставляя приведенные значения в (23), получаем:

$$\lg K = 2(-0,126 + 0,25)/0,0591 = 4,2; K = 1,6 \cdot 10^4.$$

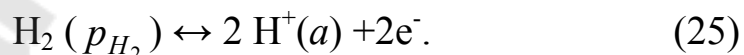
Следовательно, при 25 °С в гетерогенной системе свинец – никель – раствор равновесная активность соли никеля в 16 000 раз превышает таковую соли свинца.

Газовые электроды. Так называют электроды, у которых в электродной реакции принимают участие, кроме веществ, находящихся в растворе, также и газы, а металл электрода является неактивным (инертным) и в реакции не участвует. Наиболее важным газовым электродом является водородный электрод. Обычно в нем через раствор, в который погружена платиновая пластинка или проволока, покрытая слоем платиновой черни, продувают струю водорода. Схему электрода можно изобразить следующим образом:



где p_{H_2} – парциальное давление газообразного водорода; a – активность ионов H^+ в растворе.

Водород адсорбируется на поверхности платины и в таком состоянии легко распадается на атомы, которые могут переходить в раствор в виде ионов H^+ , оставляя в платине электроны. Таким образом, обратимый электродный процесс в этой электродной системе можно представить уравнением:



Платиновая чернь служит катализатором этого процесса. Потенциал водородного электрода будет равен:

$$\Delta_P^{Pt} \varphi_{H^+} = \Delta\varphi_{H^+}^0 + \vartheta \lg a_{H^+} - 1/2 \vartheta \lg p_{H_2}. \quad (26)$$

Активность водорода принята равной парциальному давлению, так как водород при давлении 1 атм можно считать совершенным газом. Константа $\Delta\varphi_{H^+}^0$ принимается условно равной нулю при всех температурах.

Из уравнения (26) видно, что потенциал водородного электрода зависит от активности ионов H^+ в растворе, как потенциал электрода 1-го рода от активности соответствующих катионов. Кроме того, он

зависит от парциального давления водорода, понижаясь на $\frac{1}{2}\vartheta$ при повышении его в 10 раз.

Амальгамные электроды. В таких электродах активный металл (например, натрий) применяется не в чистом виде, а в виде его раствора в ртути. Такие электроды имеют особое значение для щелочных металлов, так как электроды из них в чистом состоянии непригодны вследствие быстрого взаимодействия их с водой.

Амальгама металла является фазой переменного состава, следовательно, активность его в этой фазе переменна. Рассмотрим свойства таких электродов на примере натриевого амальгамного электрода:



Электродная реакция: $\text{Na}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Na (Hg)}$, протекает между двумя жидкими фазами переменного состава. Электродный потенциал можно выразить следующим образом:

$$\Delta_p^{Na,Hg} \varphi = \Delta \varphi_{Na} = \Delta \varphi_{Na}^0 + \vartheta \lg(a_{Na^+} / a_{Na}),$$

где a_{Na^+} – активность ионов Na^+ в растворе; a_{Na} – активность металлического натрия в амальгаме.

Потенциал амальгамного электрода, следовательно, совершенно так же изменяется с изменением активности ионов Na^+ в растворе, как и потенциал обычного (нернстовского) металлического электрода, но в отличие от последнего он зависит еще и от концентрации металла в амальгаме, становясь более отрицательным (понижаясь) с увеличением концентрации амальгамы.

Электроды с осадками (электроды 2-го рода). Электрод 2-го рода представляет собой активный металл, погруженный в насыщенный раствор трудно растворимой соли этого металла, содержащий также легко растворимый электролит, который имеет общий анион с труднорастворимой солью. Примером может служить серебряный электрод в растворе, содержащем хлороводород и находящемся в равновесии с твердым хлоридом серебра; такой электрод называют хлорсеребряным:



Электродная реакция, происходящая на поверхности этого электрода при прохождении тока их металла в раствор, заключается в переходе серебра в раствор в виде Ag^+ , которые затем взаимодействуют с ионами Cl^- и дают твердый хлорид серебра:



или суммарно: $\underline{\text{Ag}} + \text{Cl}^- \rightarrow \underline{\text{AgCl}} + \text{e}^-$; здесь $a_{\text{ox}} = a_{\text{AgCl}} = \text{const} = 1$, так как AgCl находится в виде фазы постоянного состава; $a_{\text{red}} = a_{\text{Cl}^-}$ и $z = n = 1$.

Уравнение для электродного потенциала хлорсеребряного электрода будет иметь вид:

$$\Delta\varphi_{\text{Cl}} = \Delta_p^{\text{Ag}} \varphi = \varphi_{\text{AgCl}}^0 - \mathfrak{g} \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

Из уравнения видно, что потенциал этого электрода с осадком зависит от активности аниона, входящего в состав осадка, так же как потенциал электрода 1-го рода от активности катиона с той разницей, что в правой части уравнения стоит знак минус.

Потенциалы электродов 1-го и 2-го родов можно выразить одним и тем же общим уравнением:

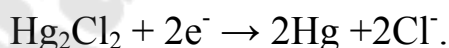
$$\Delta\varphi_i = \Delta\varphi_i^0 + (\mathfrak{g}/z_i) \lg a_i,$$

В котором a_i – активность электродноактивных ионов (т. е. ионов, от которых зависит потенциал); z_i – алгебраическое значение электровалентности этих ионов ($z_i > 0$ для катионов и $z_i < 0$ для анионов).

Примером электрода 2-го рода, имеющим практическое значение, является каломельный электрод:



Электродная реакция, протекающая в каломельном электроде, может быть записана:



Электродный потенциал выражается уравнением:

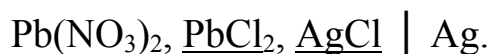
$$\Delta\varphi_{\text{Cl}} = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - \mathfrak{g} \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

Потенциалы обоих рассмотренных электродов одинаковым образом зависят от активности ионов Cl^- , являющихся электродноактивными. Оба электрода обратимы по отношению к ионам Cl^- .

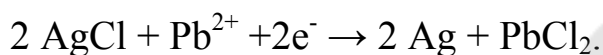
Значения стандартных электродных потенциалов у обоих электродов различны при 25°C $\Delta\varphi_{\text{AgCl}}^0 = 0,222$ В и $\Delta\varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 = 0,268$ В.

Электроды с двумя осадками (электроды 3-го рода). Такие электроды применяются крайне редко. Они содержат два труднорастворимых осадка электролитов, один из которых (хуже растворимый)

имеет катион, образующийся из металла электрода, как в электродах 2-го рода, а другой (лучше растворимый) имеет общий анион с первым осадком. В качестве примера можно привести электрод:



Для AgCl при 25 °С произведение растворимости ПР = 10^{-10} , а для PbCl₂ ПР = $1,6 \cdot 10^{-5}$. Электродная реакция может быть выражена уравнением:

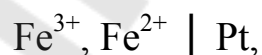


Потенциал электрода равен:

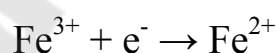
$$\Delta_p^{Ag} \varphi = \varphi^0 + 1/2 \vartheta \lg a_{\text{Pb}^{2+}}.$$

Электродноактивным здесь является ион Pb²⁺. Следовательно, электроды 3-го рода – катионные электроды.

Окислительно-восстановительные электроды. Хотя все электродные системы являются окислительно-восстановительными, название окислительный потенциал и окислительно-восстановительные электроды по преимуществу относят к таким системам, в которых металл электрода неактивен (обычно платина или золото) и все вещества, участвующие в электродной реакции, находятся в растворе. Простейшим примером такой электродной системы является *ферри-ферро*-электрод



в котором протекает обратимая реакция:



Здесь $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Fe}^{3+}}$, $a_{\text{Red}} = a_{\text{Fe}^{2+}}$.

Потенциал электрода равен:

$$\Delta_p^{\text{Pt}} \varphi = \Delta \varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = \Delta \varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + \vartheta \lg(a_{\text{Fe}^{3+}} / a_{\text{Fe}^{2+}});$$

отсюда видно, что окислительный потенциал системы зависит только от отношения активностей ионов Fe (III) и Fe (II), а не зависит от их абсолютного значения.

Ионоселективные электроды. Это электрохимические электроды, равновесный потенциал которых в растворе электролита, содержащем определенные ионы, обратимо и избирательно зависит от концентрации этих ионов.

Важнейшей составной частью большинства ионоселективных электродов является полупроницаемая мембрана – тонкая пленка, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого и обладающая способностью пропускать преимущественно ионы одного вида. Возникновение потенциала мембранного электрода обусловлено ионообменными процессами на границе раздела мембрана электрода – раствор, и потенциал металлического электрода определяется электрообменными процессами на межфазной границе.

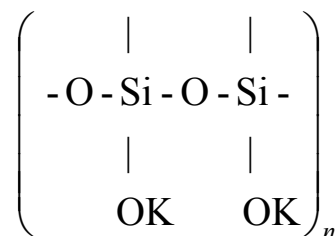
По определению ИЮПАК, «ионоселективные электроды» – это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциал которых линейно зависит от $\ln a$ определяемого иона в растворе. К числу наиболее важных ионов, определяемых при помощи ионоселективных электродов, относятся ионы натрия, кальция, меди, калия, фторид-, хлорид-, нитрит- и сульфид-ионы. Одним из старейших ионоселективных электродов является стеклянный электрод, предназначенный для определения pH.

Измерение концентрации определяемого иона проводят по значению э. д. с гальванического элемента, составленного из ионоселективного электрода и электрода сравнения, например хлорсеребряного, которые сначала погружают в стандартный, а затем в исследуемый раствор. Концентрация этого иона в стандартном растворе точно известна. Состав стандартного раствора должен быть по возможности близок к составу измеряемого.

Электрод сравнения должен обладать постоянным и не зависящим от состава раствора потенциалом. Иногда даже не обязательно знать числовую величину потенциала, лишь бы она воспроизводилась от опыта к опыту и не изменялась при протекании через ячейку небольших токов. Из других требований существенными являются низкое электрическое сопротивление, отсутствие влияния на состав анализируемого раствора, способность не вызывать появления значительного диффузионного потенциала и простота конструкции.

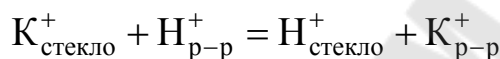
Стеклянные электроды. Стеклянные электроды — старейшие и наиболее распространенные ионоселективные электроды. Начальная стадия их разработки связана с задачами измерения pH растворов. В 50-х гг. были разработаны и начали выпускаться в разных странах стеклянные электроды с металлическими функциями (Na^+ , K^+ , Ag^+ и др.).

В основе теории стеклянного электрода лежит представление, что стекло – это ионообменник, который может вступать в ионообменное взаимодействие с раствором. Стекло рассматривается как твердый полиэлектролит, отвечающий формуле:



где K – катионы (Na^+ , K^+ , Li^+ , H^+).

При соприкосновении поверхности стекла с раствором кислоты на ней происходит реакция ионного обмена:



и устанавливается ионное равновесие. При этом на границе возникает скачок потенциала, величина которого зависит от активности (концентрации) ионов водорода:

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+),$$

где E_p – равновесный потенциал электрода; E^0 – стандартный потенциал электрода; R – молярная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея, равная 96 484 Кл/моль (~ 96 500 Кл/моль); $a(\text{H}^+)$ – активность ионов водорода.

Введение в состав стекла оксидов бария, цезия, лантана и замена оксидов натрия на оксид лития значительно расширяет интервал H^+ -функции стеклянного электрода. В настоящее время имеется набор составов стекла, позволяющий проводить измерения рН со стеклянными электродами в интервале рН от 2 до 14 (и даже выше) и при температурах до 100 – 150 °С.

Введение в состав стекла оксидов алюминия и бора в сильной степени сокращает область H^+ -функции стеклянного электрода. Таким путем удалось создать ионоселективные стеклянные электроды для ионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Li^+ , Ag^+ , Tl^+ .

В аналитической химии и в других областях науки, а также в народном хозяйстве за последнее время нашли применение стеклянные электроды для измерения окислительных потенциалов растворов.

Они позволяют контролировать ход процессов в микробиологической промышленности, в виноделии, при анализе сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности, в анили-нокрасочной промышленности и во многих других областях науки и техники.

В состав стекол, из которых изготавливаются такие электроды, входят оксиды железа или титана в разных степенях окисления. Они обуславливают электронный характер проводимости этих стекол. В подобных стеклах возможно равновесие между окисленной и восстановленной формами металла и электронами, подобно следующему:



Такого рода процессы обеспечивают некоторую постоянную активность электронов в стекле. Поэтому электроды, мембрана которых изготовлена из такого специального стекла, ведут себя подобно электродам из инертных металлов. Их особенностью является нечувствительность к растворенным газам (кислороду, водороду), а также к веществам, отравляющим платиновый электрод.

Список литературы

1. Физическая химия: учеб. для вузов. / А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. – М.: «Металлургия», 1976. – 543 с.
2. Физическая химия: теоретическое и практическое руководство: учеб. пособие для вузов. / Б.П. Никольский [и др.], под ред. акад.Б.П. Никольского. – Л.: «Химия», 1987. – 880 с.
3. Шершавина, А.А. Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие. / А.А. Шершавина. – Минск : Універсітэцкае, 1995. – 271 с.
4. Физическая и коллоидная химия: учеб. для с.-х. спец. вузов. / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
5. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. для вузов. / Ю.Г.Фролов. – М.: «Химия», 1988. – 464 с.
6. Общая химия: учеб. для технических направ. и спец. вузов. / Н.В. Коровин. –4-е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 2003. – 557 с.
7. Основы теоретической электрохимии: учеб. пособие для вузов. / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М.: Высш. шк., 1978. – 239 с.
8. Общая химия в формулах, определениях, схемах: учеб. пособие / И.Е. Шиманович [и др.], под ред. В.Ф. Тикавого. – Мн.: Універсітэцкае, 1996. – 528 с.

Стоцкая Оксана Анатольевна

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Курс лекций

**по одноименной дисциплине для студентов
специальности 1-36 02 01 «Машины и технология
литейного производства» специализации 1-42 01 01-01 02
«Электрометаллургия черных и цветных металлов»
дневной и заочной форм обучения**

Подписано к размещению в электронную библиотеку
ГГТУ им. П. О. Сухого в качестве электронного
учебно-методического документа 03.03.14.

Рег. № 32Е.

<http://www.gstu.by>