

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Физический факультет  
Кафедра химической и биологической физики**

**П.А. Пуртов**

# **ЛЕКЦИИ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

**НОВОСИБИРСК  
2010**

УДК 541.124  
ББК Г542я73-1  
Б194

**Пуртов П.А.** Лекции по химической термодинамике: Учеб. пособие / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2010. 100с.  
ISBN 978-5-94356-701-8

Учебное пособие написано на основе курса лекций «Химическая термодинамика», читаемого автором студентам кафедры химической и биологической физики физического факультета НГУ. Учебное пособие включает первую часть программы – равновесная химическая термодинамика. Несмотря на то, что этот материал в значительной степени является традиционным, здесь содержится много оригинального. Поскольку курс предназначен студентам физикам 3-го курса, то общие вопросы термодинамики (первое и второе начало) подробно не излагаются, предполагается, что это хорошо известный материал. Лекции не предполагают знакомства со статистической физикой, однако некоторые вопросы выходят за рамки феноменологической термодинамики, например, регулярные растворы или теория Дебая-Хюккеля. Некоторые проблемы вообще не излагаются в традиционных курсах химической термодинамики, например, ассоциированные растворы, распределение Френкеля или мицеллообразование. Пособие предназначено для студентов и аспирантов, специализирующихся в области химической физики и физической химии, оно может оказаться полезным и научным сотрудникам, работающим в этих областях науки.

Рецензент  
К.ф.-м.н. С. В. Восель

Учебное пособие подготовлено в рамках реализации *Программы развития НИУ-НГУ* на 2009–2018 годы.

Новосибирский государственный  
университет, 2010  
П.А. Пуртов

## ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

*Равновесные и неравновесные процессы. Термодинамические потенциалы. Химический потенциал. Фундаментальное уравнение Гиббса. Сродство химической реакции. Общее условие химического равновесия. Тепловой эффект реакции. Закон Гесса. Стандартные состояния. Энергия химической связи. Эндотермические и экзотермические соединения. Энтальпия образования соединений из элементов. Метод циклов.*

### 1.1. Основные понятия химической термодинамики

Предметом химической термодинамики является изучение химических и фазовых превращений вещества. Объекты, с которыми имеют дело в химической термодинамике, обычно называют термодинамическими системами.

**Термодинамическая система** – это макроскопическая система, способная взаимодействовать с другими телами и обмениваться с ними веществом и энергией. Состояние системы характеризуется определенным набором параметров ( $p$  - давление,  $T$  - температура,  $\sigma$  - коэффициент поверхностного натяжения и др.). Все тела вне выбранной системы представляют собой **внешнюю среду**. Термодинамические параметры делятся на экстенсивные и интенсивные. **Экстенсивные** параметры пропорциональны массе данной термодинамической системы ( $V$  - объем,  $S$  - энтропия и др.). Значение этих параметров для всей системы в целом равно сумме значений таких же параметров отдельных частей системы. **Интенсивные** параметры не зависят от массы термодинамической системы ( $c$  - мольно-объемная концентрация,  $\rho$  - плотность внутренней энергии и др.).

В термодинамике выделяют три основных типа систем по их способности взаимодействовать с внешней средой. **Изолированная** система – система, которая не обменивается ни энергией, ни веществом с внешней средой. **Открытая система** – система, в которой имеет место обмен веществом и энергией с внешней средой. **Закрытая** система – система, в которой отсутствует обмен веществом, но может быть обмен энергией с внешней средой.

Отдельные части термодинамической системы могут представлять собой подсистемы различных типов. Пусть сосуд, в котором идет химическая реакция, помещен в термостат, который в свою очередь, окружен изолирующей оболочкой. В этом случае термостат с реакционным сосудом можно считать изолированной системой. Реакционный сосуд может обмениваться теплом с термостатом, поэтому представляет собой закрытую систему. Если химическая реакция в сосуде сопровождается, например, выпадением осадка, то мысленно выделенный объем внутри сосуда будет представлять собой открытую систему.

Термодинамическая система называется **гетерогенной**, если она состоит из различных по своим свойствам частей, разграниченных поверхностями раздела. Если между частями системы нет поверхности раздела, то система называется **гомогенной**. Система называется **однородной**, если ее свойства одинаковы во всех частях системы.

**Фаза** – часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся в отсутствие внешних воздействий одинаковыми физическими свойствами во всех своих точках. Например, осадок  $NaCl$  в водном растворе образует отдельную фазу. Если в осадке содержится несколько химически различных веществ, то каждое из них может образовывать свою фазу. Заметим, что отдельные кристаллы одного и того же вещества не образуют отдельных фаз: все кристаллы принадлежат одной фазе.

Состояние термодинамической системы изменяется в результате **термодинамического процесса**. Процесс является равновесным, если система в своем развитии проходит через **равновесные состояния**. Вообще говоря, ни один процесс в

природе не является равновесным и, следовательно, обратимым. Все процессы необратимы, хотя часто реальные процессы могут быть очень близки к обратимым.

Рассмотрим в качестве примера диссоциацию молекулярного азота на атомы в закрытом сосуде. Уравнение этой реакции имеет вид



При определенной температуре  $T_A$  и заданном давлении мольная доля  $N_2$  имеет определенное значение  $X_A$

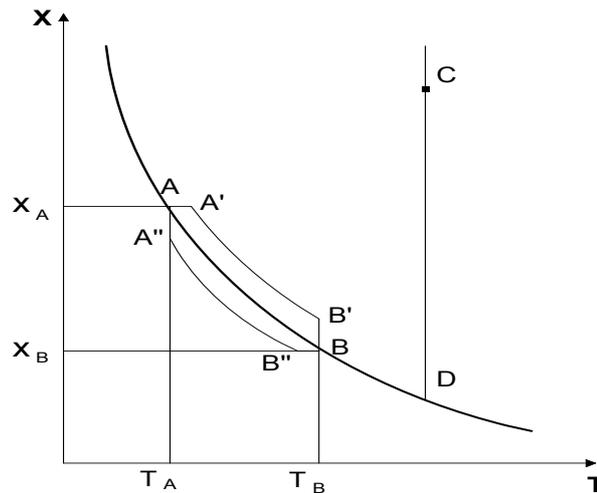


Рис. 1.1. Обратимая диссоциация азота.

Этому равновесному состоянию соответствует точка  $A$  на рис.1.1. Если немного повысить температуру, то система выйдет из равновесия и перейдет в точку  $A'$ . Количество диссоциирующих молекул  $N_2$  увеличится и система будет стремиться перейти в равновесное состояние, соответствующее некоторой точке на линии  $AB$ . Если, однако, температуру постепенно повышать, то изменение состояния системы будет описываться линией  $A'B'$ . При достаточно медленном изменении температуры линия  $A'B'$  окажется близка к линии  $AB$ . В точке  $B'$  повышение температуры прекращается и система переходит в равновесное состояние  $B$ . Из этой точки можно вернуть систему в точку  $A$ , понижая температуру и проводя систему через последовательность состояний, соответствующих линии  $A''B''$ . Линии  $A'B'$  и  $A''B''$  не совпадают, поэтому рассматриваемый процесс необратим. Однако при соответствующем контроле температуры можно сделать  $A'B'$  и  $A''B''$  сколь угодно близким  $AB$ . Поэтому  $AB$  можно рассматривать как идеализацию реального процесса.

Существует, однако, много процессов, которые нельзя идеализировать подобным образом. Рассмотрим, например систему, в состоянии  $C$  на рис. 1, и предположим, что температура системы поддерживается постоянной. Концентрация молекулярного азота начнет уменьшаться и система будет проходить через состояния, изображаемые точками отрезка  $CD$ . Этот процесс нельзя провести в обратном порядке вдоль  $DC$ , так как в каждой точке этого отрезка скорость диссоциации  $N_2$  больше скорости их образования. Изменение  $C \rightarrow D$  нельзя связать с каким-либо обратимым процессом – это необратимый **самопроизвольный процесс**. Обратный процесс  $D \rightarrow C$  может идти только под влиянием внешних воздействий – это **несамопроизвольный** процесс. Большинство химических реакций, с которыми приходится иметь дело, являются необратимыми процессами, они протекают самопроизвольно при создании определенных внешних условий.

Попытки найти термодинамический критерий самопроизвольности химических реакций приводили сначала к ошибочному выводу, что самопроизвольны те реакции, в которых выделяется тепло (Бертло, 1879 г.). Открытие самопроизвольных реакций, в которых теплота поглощается, доказало неправильность этого вывода. Согласно II началу термодинамики **процесс является самопроизвольным, если протекание его в изолированной системе приводит к увеличению энтропии системы.**

Рассмотрим закрытую систему при температуре  $T$ , в которой совершается работа расширения и подводится тепло. Согласно I началу термодинамики имеем

$$dU = \delta Q - pdV \quad (1.2)$$

Если рассматриваемый процесс обратим, то  $\delta Q = TdS$ , а если процесс необратим, например, в системе идет самопроизвольная химическая реакция, то  $dS > \delta Q/T$ . В этом случае

$$dU + pdV - TdS < 0 \quad (1.3)$$

Неравенство (1.3) применимо во всех случаях, когда происходит самопроизвольный процесс и совершается только работа расширения.

С использованием **энтальпии**  $H = U + pV$  неравенство (1.3) можно переписать так

$$dH - Vdp - TdS < 0 \quad (1.4)$$

С использованием **свободной энергии**  $F = U - TS$  неравенство (1.3) можно переписать так

$$dF + SdT + pdV < 0 \quad (1.5)$$

В химической термодинамике свободную энергию часто называют свободной энергией Гельмгольца или просто **энергией Гельмгольца.**

Для самопроизвольного процесса при постоянном объеме и при постоянной температуре получим

$$dF < 0 \quad (1.6)$$

С использованием **термодинамического потенциала Гиббса**  $G = U + pV - TS$  неравенство (1.3) можно переписать так

$$dG - Vdp + SdT < 0 \quad (1.7)$$

В химической термодинамике величину  $G$  обычно называют **энергией Гиббса.**

Для самопроизвольного процесса при постоянном давлении и постоянной температуре имеем

$$dG < 0 \quad (1.8)$$

Хотя приведенные выше критерии показывают, является ли данный процесс самопроизвольным, они, разумеется, ничего не говорят о скорости этого процесса. Так, например, известно, что для смеси одного моля углерода с одним молем кислорода при одной атмосфере и  $25^\circ \text{C}$  энергия Гиббса больше, чем для одного моля  $\text{CO}_2$  при тех же

условиях. Следовательно, имеется возможность самопроизвольного образования двуокиси углерода из кислорода и углерода при постоянной температуре и давлении. Тем не менее, углерод может существовать в контакте с кислородом длительное время. Обратный процесс разложения  $CO_2$  на углерод и кислород при комнатной температуре, сопровождающийся увеличением  $G$  - несамопроизвольный процесс. Он может происходить только благодаря внешнему воздействию.

## 1.2. Описание систем с переменным числом частиц. Химический потенциал

Внутренняя энергия системы с переменным числом частиц (открытая система) зависит не только от энтропии  $S$  и объема  $V$ , но и от количества вещества, которое будем характеризовать числом молей  $N$ . Внутреннюю энергию системы можно записать в виде

$$U = Nu\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right) \equiv Nu(s, v) \quad (1.9)$$

где  $u$  – внутренняя энергия, приходящаяся на один моль,  $s$  и  $v$  – энтропия и объем одного моля вещества соответственно. Из (1.9) следует, что полный дифференциал  $U$  имеет вид

$$dU = TdS - pdV + \left(u + p\frac{V}{N} - T\frac{S}{N}\right)dN \quad (1.10)$$

Уравнение (1.10) является обобщением уравнения (1.2) для систем с переменным числом частиц. Обычно его записывают в виде

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (1.11)$$

где **химический потенциал**  $\mu$ , очевидно, определяется формулой

$$\mu = u + p\frac{V}{N} - T\frac{S}{N} = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{s,v} \quad (1.12)$$

Слагаемое  $\mu dN$  войдет в дифференциалы и остальных термодинамических потенциалов

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - pdV + \mu dN \\ dH &= TdS + Vdp + \mu dN \\ dG &= -SdT + Vdp + \mu dN \end{aligned} \quad (1.13)$$

Химический потенциал можно выразить через любой из термодинамических потенциалов

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{s,v} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,v} = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{s,p} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} \quad (1.14)$$

Однако, как видно из (1.12), наиболее естественно химический потенциал выражается через энергию Гиббса

$$\mu = \frac{U + pV - TS}{N} \equiv \frac{G}{N} = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} \quad (1.15)$$

т.е. *химический потенциал есть термодинамический потенциал Гиббса (энергия Гиббса), отнесенный к одному молю вещества.*

В качестве примера рассчитаем химический потенциал идеального газа. Для одного моля идеального газа справедливы соотношения

$$u = c_v T, \quad pv = RT \quad (1.16)$$

где  $c_v$  - теплоемкость идеального газа при постоянном объеме.

Исходя из I начала термодинамики, вычислим энтропию идеального газа

$$ds = \frac{du}{T} + p \frac{dv}{T} \quad (1.17)$$

Интегрирование (1.17) с учетом (1.16) дает

$$s = s_0 - R \ln p + (c_v + R) \ln T \quad (1.18)$$

Отметим, что постоянная величина  $s_0$  не может быть определена термодинамическими методами.

Подставляя (1.16) и (1.18) в (1.15), получим

$$\mu(p, T) = (c_v + R)T(1 - \ln T) - Ts_0 + RT \ln p \quad (1.19)$$

Давление газа, равное 1 бару (1бар =  $10^5$  паскалей (для сравнения 1 атм =  $1,013 \cdot 10^5$  паскалей)) считается в химической термодинамике *стандартным давлением*, а состояние газа при этом давлении называют *стандартным состоянием*.

Обозначим химический потенциал газа в стандартном состоянии, как  $\mu^0(T)$  и запишем (1.19) в виде

$$\mu(p, T) = \mu^0(T) + RT \ln p \quad (1.20)$$

В дальнейшем мы будем использовать выражение для химического потенциала идеального газа именно в таком виде.

Для многокомпонентной системы формулы (1.13) естественным образом обобщаются. Например,

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (1.21)$$

где  $\mu_i$  - химический потенциал  $i$ -го компонента

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,p(N_i)} = \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V(N_i)} \quad (1.22)$$

Уравнение (1.21) называют в химической термодинамике **фундаментальным уравнением Гиббса**. Заметим, что в отличие от уравнения (1.9), уравнение (1.21) справедливо не только для открытой, но и для закрытой системы, в которой идут, например, химические реакции или фазовые переходы.

### 1.3. Общее условие химического равновесия

Химическая реакция, протекающая в смеси реагирующих друг с другом веществ, приводит, в конце концов, к установлению состояния равновесия, в котором количество каждого из участвующих в реакции веществ больше уже не изменяется. Этот случай термодинамического равновесия называют **химическим равновесием**. Всякая химическая реакция протекает, вообще говоря, в обоих направлениях; до достижения равновесия одно из направлений реакции преобладает над другим, а при равновесии обе противоположные реакции протекают с такими скоростями, что общее число частиц каждого из реагирующих веществ остается неизменным.

Существенно, что состояние химического равновесия не зависит от того, при каких условиях происходила реакция (в частности, она не зависит от того, происходила ли реакция с участием катализатора или без него); оно зависит только от тех условий, в которых находится смесь реагирующих веществ в самом состоянии равновесия. Поэтому при выводе условия равновесия можно делать любые предположения о том, каким образом реакция протекала.

Запишем химическую реакцию в виде

$$\sum_i \nu_i C_i = 0 \quad (1.23)$$

Здесь  $C_i$  - участвующие в реакции вещества, а  $\nu_i$  - **стехиометрические коэффициенты**. Уравнение (1.23) называется **стехиометрическим уравнением химической реакции**. Коэффициенты  $\nu_i$  обычно считаются положительными для продуктов реакции и отрицательными для исходных веществ. Например, реакция диссоциации воды записывается так



Продукты реакции  $H_2$  и  $O_2$  записываются с положительными стехиометрическими коэффициентами,  $\nu_1 = 2$ ,  $\nu_2 = 1$ , а исходное вещество  $H_2O$  с отрицательным коэффициентом,  $\nu_3 = -2$ .

Представим себе, что в закрытой системе реакция прошла так, что число молей вещества  $C_i$  изменилось на  $dN_i$ . Тогда

$$\frac{dN_1}{\nu_1} = \frac{dN_2}{\nu_2} = \frac{dN_3}{\nu_3} = \dots \equiv d\xi \quad (1.25)$$

т.е. перераспределение масс в системе можно характеризовать с помощью единственной переменной  $\xi$ , которую называют **химической переменной**. Численное значение  $\xi$  является количественной мерой глубины протекания химической реакции.

В рассматриваемом случае фундаментальное уравнение Гиббса (1.21) можно записать так

$$dU = TdS - pdV + \left( \sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi \quad (1.26)$$

Отсюда для  $dH$ ,  $dF$  и  $dG$  получаем

$$\begin{aligned} dH &= TdS + Vdp + \left( \sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi \\ dF &= -SdT - pdV + \left( \sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi \\ dG &= -SdT + Vdp + \left( \sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi \end{aligned} \quad (1.27)$$

Величина  $\sum_i \nu_i \mu_i$  с обратным знаком обозначается  $A$  и называется *средством химической реакции* (де Донде, 1924 г.).

$$A = \sum_i \nu_i \mu_i = - \left( \frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{S,V} = - \left( \frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{T,V} = - \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{S,p} = - \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (1.28)$$

Фундаментальное уравнение Гиббса для функции  $G$  применительно к химическим реакциям теперь можно записать так

$$dG = -SdT + Vdp - Ad\xi \quad (1.29)$$

Если в системе протекает несколько химических реакций, то (1.29) естественным образом обобщается

$$dG = -SdT + Vdp - \sum_k A_k d\xi_k \quad (1.30)$$

где сумма берется по всем химическим реакциям.

Если реакция идет при постоянном давлении и постоянной температуре, то условием равновесия является минимум энергии Гиббса

$$dG = 0, \quad \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = 0 \quad (1.31)$$

Используя формулы (1.28) и (1.31), запишем условие равновесия в виде

$$A = 0 \quad \text{или} \quad \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (1.32)$$

Таким образом, *общим условием равновесия химической реакции является равенство нулю ее средства*. Для того, чтобы записать условие химического равновесия, надо, следовательно, в стехиометрическом уравнении химической реакции (1.23) заменить символы  $C_i$  соответствующими химическими потенциалами  $\mu_i$ . Если в системе идет несколько химических реакций, то условием равновесия будет являться система нескольких уравнений типа (1.32). Каждое из этих уравнений составляется указанным способом на основании уравнений каждой из возможных реакций.

#### 1.4. Тепловой эффект химических реакций

При химических процессах происходит превращение одних видов внутренней энергии в другие, например энергия взаимодействия атомов в молекулах или энергия химической связи превращается в кинетическую (тепловую) энергию. (Отметим, что в замкнутой системе суммарная внутренняя энергия, конечно, не изменяется).

Изучение изменений внутренней энергии при химических превращениях имеет важное значение для понимания основ химии, так как является одним из основных путей для определения энергии отдельных химических связей. Кроме того, изменения внутренней энергии при реакции являются необходимыми исходными величинами для определения выхода продуктов реакции.

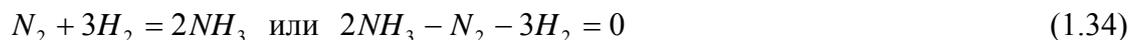
Изменение внутренней энергии в процессе химического превращения вещества в незамкнутой происходит как путем поглощения (или выделения) тепла, так и совершения работы. Последняя, как правило, мала; она может быть вычислена или ею можно пренебречь. Теплота же реакции обычно значительна, она во многих случаях может быть непосредственно измерена. Изучением теплоты химических реакций занимается *термохимия* – специальный раздел химической термодинамики.

В общем случае теплота термодинамического процесса зависит от пути перехода системы из начального в конечное состояние. По этой причине на практике используют такие условия, при которых  $\delta Q$  является полным дифференциалом. Ясно, что это будет, например, при условиях  $V = const$  или  $p = const$ .

$$\delta Q_V = dU, \quad \delta Q_p = dH \quad (1.33)$$

Следовательно, теплота – *тепловой эффект химической реакции при  $V = const$  или  $p = const$  не зависит от пути реакции и определяется только природой и количеством начальных и конечных веществ* (Гесс, 1836 г.). Под словом путь подразумевается совокупность различных элементарных стадий и промежуточных состояний при переходе химической системы из начального состояния в конечное. Закон Гесса является основным законом термохимии. Обратим внимание, что этот закон был экспериментально открыт еще до формулировки первого начала термодинамики.

Для иллюстрации того, что путей у реальных химических процессов бывает много, рассмотрим синтез аммиака из водорода и азота. Уравнение этой реакции имеет вид



Запишем схемы по крайней мере трех принципиально возможных путей реакции





В реальном процессе в той или иной степени присутствует каждый из этих путей. Несмотря на их различие, тепловой эффект реакции будет одинаков.

Далее будем считать, что реакция происходит при постоянном давлении, что чаще всего и бывает. Пусть реакция описывается уравнением (1.23). Тогда изменение энтальпии для рассматриваемой реакции можно получить, вычитая сумму молярных энтальпий исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов) из суммы энтальпий продуктов реакции

$$\Delta H = \sum_i \nu_i \tilde{H}_i
 \tag{1.38}$$

Изменение энтальпии  $\Delta H$  зависит от того, в каком состоянии находились исходные вещества и продукты реакции. Так, например, в ходе химической реакции термодинамическая система обычно либо нагревается, либо охлаждается, в результате чего температуры исходных веществ и продуктов отличаются, что очень неудобно для табулирования термодинамических данных. Чтобы облегчить такое табулирование, приняты определенные **стандартные состояния**, для которых в справочных таблицах и приводятся значения термодинамических величин. При вычислении химического потенциала мы уже говорили, что стандартное состояние газа – это идеальный газ при давлении 1 бар и данной температуре; для твердого вещества – это характерное кристаллическое состояние при давлении 1 бар и данной температуре, например, графит для углерода и ромбическая сера для серы. Температуру стандартного состояния следует указывать особо. Хотя термодинамические величины часто табулируются при  $t = 25^{\circ}\text{C}$ , следует помнить, что стандартное состояние не обязательно подразумевает эту температуру. Обозначая молярную энтальпию веществ в стандартном состоянии через  $\tilde{H}^0(T)$ , запишем стандартный тепловой эффект химической реакции в виде

$$\Delta H^0(T) = \sum_i \nu_i \tilde{H}_i^0(T)
 \tag{1.39}$$

Как уже было отмечено, тепловой эффект химической реакции в определенной степени характеризует энергию химических связей в молекулах. **Энергия химической связи – это минимальная энергия, необходимая для удаления двух фрагментов (A и B) молекулы АВ на бесконечно большое расстояние при температуре абсолютного нуля.** Эту величину обычно обозначают  $D$  (рис. 1.2)

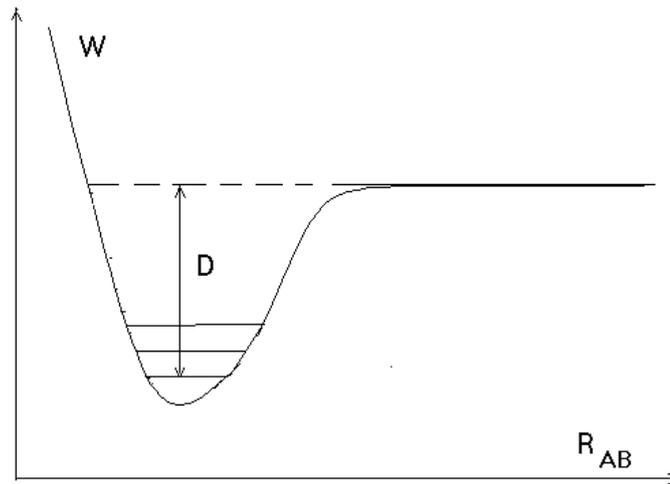


Рис. 1.2. Характерная зависимость потенциальной энергии молекулы от расстояния между атомами

Пусть в идеальном газе происходит распад молекул  $AB$  на два фрагмента. Такая реакция называется реакцией диссоциации. Её стехиометрическое уравнение имеет вид



Стандартную энтальпию любого химического соединения в идеальном газе можно записать в виде

$$\tilde{H}^0(T) = c_p T + W \quad (1.41)$$

где  $c_p = c_v + R$  - молярная теплоемкость вещества при постоянном давлении,  $W$  - энергия взаимодействия атомов в молекуле для одного моля. Тогда тепловой эффект реакции (1.40) можно записать в виде

$$\Delta H^0 = (c_p^A + c_p^B - c_p^{AB})T + W^A + W^B - W^{AB} \quad (1.42)$$

Принимая во внимание, что

$$W^A + W^B - W^{AB} = N_A D, \quad (1.43)$$

где  $N_A$  - число Авогадро, получим соотношение, связывающее тепловой эффект с энергией химической связи

$$D = \frac{(c_p^{AB} - c_p^A - c_p^B)T + \Delta H^0}{N_A} \quad (1.44)$$

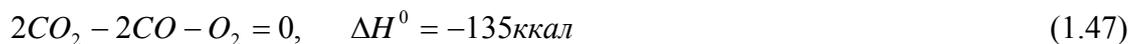
В частности для диссоциации двухатомных молекул имеем

$$D = \frac{\Delta H^0}{N_A} - \frac{3k}{2} \quad (1.45)$$

Закон Гесса позволяет рассчитывать  $\Delta H$  для таких реакций, которые очень трудно изучать непосредственно. Например, нецелесообразно измерять теплоту сгорания углерода до окиси углерода в ограниченном количестве кислорода, потому что продукт реакции всегда будет представлять смесь окиси и двуокиси углерода неопределенного состава. Однако теплоту полного сгорания углерода до двуокиси в избытке кислорода измерить можно. Так для графита при температуре  $25^\circ\text{C}$   $\Delta H^0$  известно



Легко также измерить теплоту сгорания окиси углерода до двуокиси углерода



Отсюда можно найти теплоту сгорания углерода до окиси углерода. Проще всего это сделать, используя диаграмму уровней энтальпии

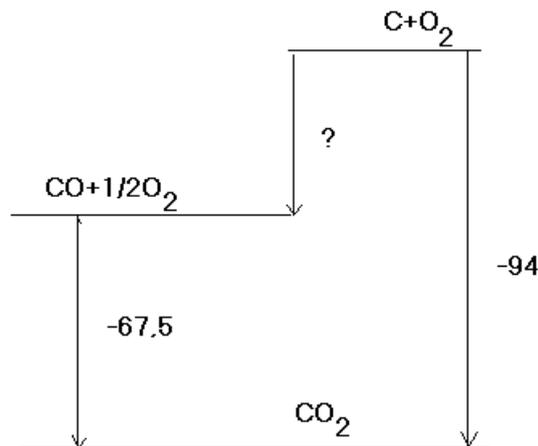
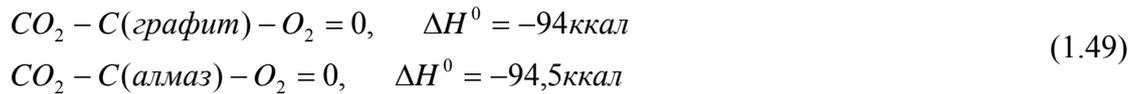


Рис. 1.3. Уровни энтальпии при сгорании углерода



Химические соединения, теплота образования которых положительна ( $\Delta H^0 > 0$ ), называются **эндотермическими**; соединения, теплота образования которых отрицательна ( $\Delta H^0 < 0$ ), называются **экзотермическими**. Таким образом, вещества  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  - экзотермические соединения.

Рассмотрим еще один пример. Предположим, что необходимо определить теплоту превращения  $\text{C}(\text{графит}) \rightarrow \text{C}(\text{алмаз})$  при комнатной температуре. Непосредственное определение этой величины невозможно, поскольку условия, в которых проводится такая реакция, исключают аккуратные измерения. Но можно сравнительно легко найти тепловые эффекты сгорания графита и алмаза



Заметим, что сжигание, конечно, проводили при гораздо более высоких температурах. Полученные данные для комнатной температуры были пересчитаны с учетом нагрева веществ. Из соотношений (1.49) находим

$$C(\text{алмаз}) - C(\text{графит}) = 0, \quad \Delta H^0 = -94 \text{ ккал} + 94,5 \text{ ккал} = 0,5 \text{ ккал} \quad (1.50)$$

Абсолютные энтальпии веществ, конечно, неизвестны, но для термохимии интерес представляют только разности энтальпий продуктов реакции и исходных веществ. По этой причине  $\tilde{H}_i$  можно отсчитывать от любого заранее оговоренного уровня. В термодинамических расчетах за нулевую энтальпию условно принимается энтальпия простых веществ (или элементов) в стандартных состояниях при температуре  $25^\circ\text{C}$ . К простым веществам (элементам) относятся, например:  $H_2(\text{газ})$ ,  $O_2(\text{газ})$ ,  $C(\text{графит})$ ,  $S(\text{ромбическая})$  и т. д. Отсюда следует, что **энтальпия образования (или просто энтальпия) любого вещества, находящегося в стандартном состоянии, условно равна  $\Delta H^0$  - изменению энтальпии в реакции образования моля этого вещества из элементов в их стандартных состояниях.** Например, энтальпия  $CO_2$  равна изменению энтальпии в реакции сгорания углерода, которую мы рассмотрели выше,  $\Delta H^0(CO_2) = -94 \text{ ккал}$ .

Поскольку энтальпия сгорания водорода до жидкой воды при температуре  $25^\circ\text{C}$  равна  $\Delta H^0 = -68,3 \text{ ккал}$ , то энтальпия  $H_2O(\text{жидкость})$  имеет то же значение. Энтальпия газообразной воды отличается от этой величины на мольную теплоту испарения воды при  $25^\circ\text{C}$ , которая составляет  $10,5 \text{ ккал}$ . По этой причине энтальпия  $H_2O(\text{газ})$  при температуре  $25^\circ\text{C}$  равна  $\Delta H^0(H_2O, \text{газ}) = -57,8 \text{ ккал}$ .

Если реакция образования какого-либо вещества из простых веществ не идет достаточно быстро, что чаще всего и бывает, то для расчета энтальпии образования можно воспользоваться значениями  $\Delta H^0$  для ряда других реакций, из которых можно составить данную. В качестве примера рассчитаем энтальпию образования бензола. Уравнение соответствующей реакции имеет вид



Энтальпия бензола вычисляется по измеренной теплоте сгорания бензола, углерода и водорода

$$\begin{aligned} 1. \quad 6CO_2 + 3H_2O - C_6H_6 - 15/2O_2 = 0, \quad \Delta H_1^0 = -781 \text{ ккал} \\ 2. \quad CO_2 - C - O_2 = 0, \quad \Delta H_2^0 = -94 \text{ ккал} \\ 3. \quad H_2O - H_2 - 1/2O_2 = 0, \quad \Delta H_3^0 = -68,3 \text{ ккал} \end{aligned} \quad (1.52)$$

Так как реакцию (1.51) можно символически записать через реакции (1.52) в виде

$$(1.51) = 6(1.52.2) + 3(1.52.3) - (1.52.1), \quad (1.53)$$

то

$$\Delta H^0(C_6H_6) = 6\Delta H_2^0 + 3\Delta H_3^0 - \Delta H_1^0 = 12 \text{ ккал} \quad (1.54)$$

Бензол, таким образом, является эндотермическим соединением.

Часто расчеты энтальпий, особенно сложных соединений в сложных реакциях формализуют. Для этого применяют метод циклов. Схематически (на примере 4-х процессов) его можно изобразить так

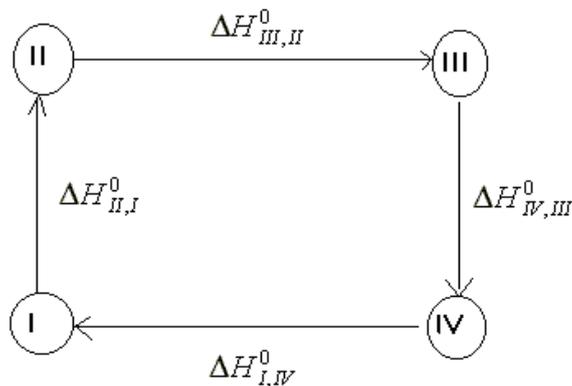


Рис. 1.4. Схема метода циклов

При этом  $\sum_i \Delta H_i^0 = 0$ . В формальных расчетах следует иметь в виду, что в прямой и обратной реакции изменения энтальпий противоположны по знаку. Неизвестная  $\Delta H^0$  определяется через известные остальные.

С учетом энергетики процессов, цикл, из которого можно определить энтальпию бензола, выглядит так

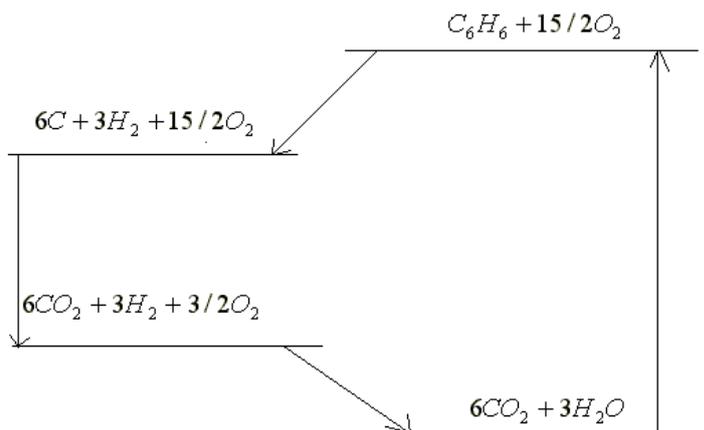


Рис. 1.5. Схема метода циклов при образовании бензола

## ГЛАВА 2. ТЕРМОДИНАМИКА ГАЗОВЫХ СИСТЕМ

*Константа равновесия. Закон действия масс. Уравнение Вант-Гоффа. Кинетический закон действия масс Гульдберга и Вааге. Скорость химической реакции. Реакция диссоциации. Гетерогенные химические равновесия. Реальные газы. Уравнения состояния. Химический потенциал газа Ван-дер-Ваальса. Летучесть. Экспериментальное определение летучести. Химическое равновесие в реальных газах.*

### 2.1. Закон действия масс

Применим общее условие химического равновесия (1.32),  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$  (или  $A = 0$ ) к реакциям, протекающим в газовой смеси, предполагая, что газ можно рассматривать как почти идеальный. Химический потенциал каждого из компонентов смеси можно записать в виде (см. формулу (1.20))

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (2.1)$$

где  $\mu_i^0(T)$  - стандартный химический потенциал,  $p_i$  - парциальное давление  $i$ -го компонента

$$p_i = \frac{N_i}{N} p \equiv X_i p \quad (2.2)$$

где  $X_i$  - мольная доля, а  $N = \sum_i N_i$  - общее количество молей. Подставляя (2.1) в общее условие химического равновесия, находим

$$\sum_i \nu_i \mu_i = RT \sum_i \nu_i \ln p_{oi} + \sum_i \nu_i \mu_i^0 = 0 \quad (2.3)$$

где  $p_{oi}$  - парциальные давления газов в состоянии химического равновесия. Вводя обозначение,

$$K_p = \exp \left( - \frac{\sum_i \nu_i \mu_i^0}{RT} \right) \quad (2.4)$$

преобразуем (2.3) к виду

$$\prod_i p_{oi}^{\nu_i} = K_p(T) \quad (2.5)$$

Величина, стоящая справа в равенстве (2.5), есть функция только температуры и не зависит от начальных количеств реагирующих газов. Эту величину называют **константой равновесия химической реакции**, а закон, выражаемый формулой (2.5) называют **законом действия масс**.

Из (2.5) следует, что ни одна газовая реакция не идет до конца, равновесное состояние – это смесь продуктов и исходных веществ. Тем не менее, может оказаться весьма затруднительным обнаружить в равновесной смеси исходные вещества, если продукты реакции имеют значительно более низкий химический потенциал.

Уравнение (2.4) можно преобразовать к следующему виду

$$K_p(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (2.6)$$

где  $\Delta G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0$  - стандартное изменение энергии Гиббса в реакции при данной температуре. Или

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p(T) \quad (2.7)$$

Дифференцируя правую и левую части (2.7) по температуре, получим

$$\frac{d(\Delta G^0)}{dT} = -R \ln K_p(T) - RT \frac{d(\ln K_p(T))}{dT} \quad (2.8)$$

Принимая во внимание, что  $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ , перепишем левую часть (2.8) в виде

$$\frac{d(\Delta G^0)}{dT} = -\Delta S^0 \quad (2.9)$$

где  $\Delta S^0 = \sum_i \nu_i \tilde{S}_i^0$  - стандартное изменение энтропии в химической реакции. Используя соотношение (2.9), преобразуем формулу (2.8) к окончательному виду

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta G^0 + T\Delta S^0}{RT^2} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (2.10)$$

где  $\Delta H^0$  в соответствии с определением – тепловой эффект реакции при заданной температуре. **Уравнение (2.10) носит название уравнения Вант-Гоффа** (1875 г.). Используя это уравнение, можно восстанавливать зависимость константы равновесия от температуры по экспериментально измеряемому тепловому эффекту.

Константа равновесия для реакций в почти идеальном газе может быть выражена через объемные концентрации  $n_i$  исходных веществ и продуктов реакции. Подставляя соотношение  $p_i = n_i kT$  в уравнение (2.5), получим

$$K_p = K_n (kT)^{\sum_i \nu_i} \quad (2.11)$$

где

$$K_n = \prod_i n_{oi}^{\nu_i} \quad (2.12)$$

Понятно, что если в ходе химической реакции не происходит изменения числа молей, то  $\sum_i \nu_i = 0$  и  $K_p = K_n$ .

Иногда бывает удобно выразить константу равновесия через мольные доли  $X_i$

$$K_p = K_x p^{\sum_i \nu_i} \quad (2.13)$$

где

$$K_x = \prod_i X_{oi}^{\nu_i} \quad (2.14)$$

Если  $\sum_i \nu_i = 0$ , то  $K_p = K_x$ . Значения величин  $K_p$  и  $K_x$  для реакций в почти идеальном газе не зависят от давления. Но если  $\sum_i \nu_i \neq 0$ , то величина  $K_x$  зависит от давления.

Величины  $K_n$  и  $K_x$  также называют **константами равновесия химической реакции**.

Для описания химических реакций в химической кинетике очень важную роль играет сформулированный Гульдбергом и Вааге (1879 г.) **кинетический закон действия масс**. Рассмотрим его на примере реакции  $A + B \rightleftharpoons C$ . Согласно кинетическому закону действия масс скорость этой реакции равна

$$w = \bar{w} - \bar{w} = k_1 n_A n_B - k_2 n_C \quad (2.15)$$

Здесь  $\bar{w}$  - скорость прямой,  $\bar{w}$  - скорость обратной реакции. **Скорость химической реакции определяется как изменение во времени химической переменной реакции в единице объема** реакционного сосуда (см. формулу (1.25))

$$w = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (2.16)$$

Коэффициенты пропорциональности  $k_1$  и  $k_2$  в выражении (2.15) называют **константами скорости реакции**, они характеризуют реакционную способность молекул, но не зависят от их концентрации.

Кинетический закон действия масс имеет простое качественное объяснение. Действительно, для протекания прямой реакции необходимо, чтобы молекулы  $A$  и  $B$  одновременно оказались в некотором малом объеме  $\nu$  порядка молекулярных размеров. Вероятность этого события пропорциональна как концентрации молекул  $A$ , так и концентрации молекул  $B$ . Вероятность того, что в объеме  $\nu$  оказалась одна молекула  $A$  равна  $N_A \frac{\nu}{V} = n_A \nu$ . Вероятность одновременного нахождения в объеме  $\nu$  молекул  $A$  и  $B$  есть произведение вероятностей нахождения там каждой молекулы по отдельности и равна  $n_A n_B \nu^2$ . Полное количество таких «комплексов»  $AB$  (их называют «столкновительными комплексами») в реакционной системе в некоторый момент времени можно получить, если умножить это выражение на  $V/\nu$  - число возможных выборов объема  $\nu$ . Пусть  $\tau$  - среднее время жизни «комплекса», тогда  $n_A n_B \nu V / \tau$  - это полное количество «комплексов», распадающихся в системе в единицу времени. Но в квазистационарной ситуации оно должно быть равно количеству «комплексов», образующихся в единицу времени. Полное число превращений в единицу времени в единице объема - скорость прямой реакции - есть скорость образования «комплексов» в единице объема, умноженная на вероятность  $p$  химического преобразования за время жизни «комплекса»  $\tau$

$$\bar{w} = p \frac{n_A n_B \nu V / \tau}{V} \equiv k_1 n_A n_B \quad (2.17)$$

Обратная реакция распада молекул  $C$  пропорциональна только их концентрации, поэтому  $\bar{w} = k_2 n_C$ .

В условиях равновесия, когда скорость прямой и обратной реакции одинакова и  $w = 0$ , имеем

$$\frac{n_{0A} n_{0B}}{n_{0C}} = \frac{k_2}{k_1} \quad (2.18)$$

Сравнивая (2.18) и (2.12), видим, что

$$K_n = \frac{k_2}{k_1} \quad (2.19)$$

т.е. константа равновесия есть отношение констант скоростей обратной и прямой реакции. Такой результат является безусловно справедливым для всех химических реакций, если выполняется кинетический закон действия масс. Необходимым условием выполнения последнего является однородное распределение реагентов по объему и отсутствие парных корреляций между ними.

## 2.2. Применение закона действия масс для определения равновесного состава

Применим закон действия масс для расчета выхода продуктов некоторых реакций.

Одной из простых реакций является *реакция диссоциации*, когда сложная молекула распадается на две или несколько более простых молекул. Рассмотрим наиболее существенный частный случай реакции диссоциации, который описывается уравнением



Здесь предусмотрена диссоциация молекулы  $C$  как на одинаковые молекулы, так и на разные.

Закон действия масс для реакции со стехиометрическим уравнением (2.20) можно записать в виде

$$\frac{P_{0A}^{\nu_1} P_{0B}^{\nu_2}}{P_{0C}} = K_p(T) \quad (2.21)$$

Обозначим через  $\alpha$  - долю продиссоциировавших молекул  $C$ . Эта величина называется *степенью диссоциации*. Тогда  $(1 - \alpha)$  - это доля недиссоциированных молекул. Если первоначально имелся один моль газа, то число молей газообразных продуктов реакции, согласно уравнению (2.20), будет равно  $\alpha(\nu_1 + \nu_2)$ . А общее число молей при равновесии равно

$$(1 - \alpha) + \alpha(\nu_1 + \nu_2) = 1 + \alpha(\nu_1 + \nu_2 - 1) \quad (2.22)$$

Так как парциальное давление в смеси газов пропорционально числу молей, то равновесное парциальное давление исходного вещества и продуктов будет:

$$\begin{aligned} p_{0C} &= \frac{1-\alpha}{1+\alpha(\nu_1+\nu_2-1)} p \\ p_{0A} &= \frac{\alpha\nu_1}{1+\alpha(\nu_1+\nu_2-1)} p \\ p_{0B} &= \frac{\alpha\nu_2}{1+\alpha(\nu_1+\nu_2-1)} p \end{aligned} \quad (2.23)$$

Подставляя соотношения (2.23) в уравнение (2.21), получим

$$K_p(T) = \frac{\nu_1^{\nu_1} \nu_2^{\nu_2} \alpha}{1-\alpha} \left( \frac{\alpha p}{1+\alpha(\nu_1+\nu_2-1)} \right)^{\nu_1+\nu_2-1} \quad (2.24)$$

Формула (2.24) устанавливает связь между константой равновесия, степенью диссоциации и давлением. Так как константа равновесия не зависит от давления, то из формулы (2.24) можно в принципе установить зависимость степени диссоциации от давления и вычислить равновесный состав смеси.

В частности, если молекула диссоциирует на две одинаковые молекулы, то

$$K_p(T) = \frac{4\alpha^2 p}{1-\alpha^2} \quad (2.25)$$

Примером такой реакции является диссоциация четырехоксида азота



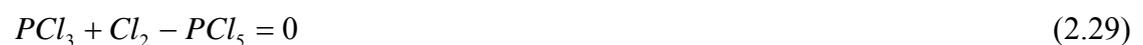
Для этого типа реакций зависимость степени диссоциации от давления имеет вид

$$\alpha = \left( \frac{K_p(T)}{K_p(T) + 4p} \right)^{1/2} \quad (2.27)$$

Если молекула диссоциирует на две разные молекулы, то

$$K_p(T) = \frac{\alpha^2 p}{1-\alpha^2} \quad (2.28)$$

Примером такой реакции является диссоциация пятихлористого фосфора



Для такого типа реакций зависимость степени диссоциации от давления имеет вид

$$\alpha = \left( \frac{K_p(T)}{K_p(T) + p} \right)^{1/2} \quad (2.30)$$

Согласно формулам (2.27) и (2.30) степень диссоциации с ростом давления падает.

Для устойчивых соединений степень диссоциации мала. При  $\alpha \ll 1$  в общем случае имеем

$$K_p(T) = v_1^{v_1} v_2^{v_2} p^{v_1+v_2-1} \alpha^{v_1+v_2} \quad (2.31)$$

или

$$\alpha = \frac{(K_p(T))^{1/(v_1+v_2)}}{v_1^{v_1/(v_1+v_2)} v_2^{v_2/(v_1+v_2)} p^{(v_1+v_2-1)/(v_1+v_2)}} \quad (2.32)$$

Если измерена или вычислена константа равновесия реакции диссоциации, то можно определить степень диссоциации, а по ней восстановить равновесный состав смеси. Можно решать и обратную задачу: по измеренной степени диссоциации вычислить константу равновесия.

Когда газ диссоциирует, число частиц возрастает и при постоянной температуре и давлении объем увеличивается. Вследствие этого уменьшается плотность газа, а разность плотностей недиссоциированного и частично диссоциированного газа непосредственно связана со степенью диссоциации. Определение плотности частично диссоциированного газа – один из простейших методов измерения степени его диссоциации.

Пусть молекула  $C$  диссоциирует в соответствии с уравнением (2.20). Запишем уравнения состояния для смеси газов до и после реакции, предполагая, что вначале был один моль газа

$$\begin{aligned} pV_1 &= RT \\ pV_2 &= (1 + \alpha(v_1 + v_2 - 1))RT \end{aligned} \quad (2.33)$$

где  $V_1$  - начальный объем, а  $V_2$  - конечный объем. Отсюда находим отношение объемов

$$\frac{V_2}{V_1} = 1 + \alpha(v_1 + v_2 - 1) \quad (2.34)$$

Так как плотность газа для фиксированной массы газа обратно пропорциональна объему, то

$$\begin{aligned} \frac{\rho_1}{\rho_2} &= 1 + \alpha(v_1 + v_2 - 1) \\ \alpha &= \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_2(v_1 + v_2 - 1)} \end{aligned} \quad (2.35)$$

Измеряя плотности, можно найти степень диссоциации молекул. Подставляя (2.35) в (2.24), можно выразить константу равновесия через плотности  $\rho_1$  и  $\rho_2$

$$K_p(T) = \frac{v_1^{v_1} v_2^{v_2} (\rho_1 - \rho_2)}{\rho_2 (v_1 + v_2) - \rho_1} \left( \frac{(\rho_1 - \rho_2) p}{\rho_1 (v_1 + v_2 - 1)} \right)^{v_1 + v_2 - 1} \quad (2.36)$$

Применим закон действия масс для расчета выхода продуктов в газовой смеси с тремя химическими реакциями



с константами равновесия  $K_{AB}$ ,  $K_{AA}$  и  $K_{BB}$  соответственно. Условия равновесия в реакциях (2.37) можно записать в виде

$$\frac{p_A p_B}{p_{AB}} = K_{AB}, \quad \frac{p_A^2}{p_{AA}} = K_{AA}, \quad \frac{p_B^2}{p_{BB}} = K_{BB} \quad (2.38)$$

где  $p_A$ ,  $p_B$ ,  $p_{AA}$ ,  $p_{BB}$  и  $p_{AB}$  - парциальные давления соответствующих участников реакции в условиях равновесия.

Пусть в начальный момент в системе было только одно вещество  $AB$  с числом молей  $N_{AB}^0 = 1$  и давлением  $p$ , которое не изменяется в ходе процесса. Тогда закон сохранения массы можно записать так

$$\begin{aligned} N_{AB} + N_{AA} + N_A &= N_{AB}^0 = 1 \\ N_{AB} + N_{BB} + N_B &= N_{AB}^0 = 1 \end{aligned} \quad (2.39)$$

Здесь  $N_A$ ,  $N_B$ ,  $N_{AA}$ ,  $N_{BB}$  и  $N_{AB}$  - числа молей соответствующих участников реакции в условиях равновесия. Обозначая общее число молей газовой смеси как  $N$  ( $N = N_A + N_B + N_{AA} + N_{BB} + N_{AB}$ ), для парциальных давлений получим

$$\begin{aligned} p_A &= \frac{N_A}{N} p, & p_B &= \frac{N_B}{N} p, & p_{AA} &= \frac{N_{AA}}{N} p, \\ p_{BB} &= \frac{N_{BB}}{N} p, & p_{AB} &= \frac{N_{AB}}{N} p \end{aligned} \quad (2.40)$$

Уравнения (2.38) – (2.40) полностью описывают состояние системы в условиях равновесия и позволяют определить равновесные давления. Однако их решение в общем случае довольно громоздко. Для иллюстрации рассмотрим только простой частный случай, когда константы равновесия реакций (2.37) равны,  $K_{AA} = K_{BB} = K_{AB}$ . Тогда из соображений симметрии  $N_A = N_B$ , а  $N_{AA} = N_{BB} = N_{AB}$  и количество искомым величин сильно уменьшается. Подставляя (2.40) в (2.38) и используя (2.39), получим систему из трех уравнений с тремя неизвестными.

$$\begin{aligned} p N_A^2 &= N N_{AB} K_{AB} \\ N_A + N_{AB} + 1 &= N \\ 2 N_{AB} + N_A &= 1 \end{aligned} \quad (2.41)$$

Решение этой системы имеет вид

$$N_A = N_B = \frac{\sqrt{1 + 3(1 + 4p/K_{AB})} - 1}{1 + 4p/K_{AB}} \quad (2.42)$$

$$N_{AB} = N_{AA} = N_{BB} = \frac{2(1 + 2p/K_{AB}) - \sqrt{1 + 3(1 + 4p/K_{AB})}}{2(1 + 4p/K_{AB})}$$

### 2.3. Гетерогенные химические равновесия

Закон действия масс выведен с помощью закона идеальных газов и применим, в первую очередь, для описания химического равновесия в газовых смесях при невысоких давлениях. Однако его без существенных изменений можно применять и к значительному числу гетерогенных процессов, например, с участием твердых веществ и газов.

Для твердых участников реакции наиболее просто дело обстоит тогда, когда они, не образуя твердых растворов, кристаллизуются в виде отдельных фаз, представляющих собой чистые вещества. В таком случае химические потенциалы отдельных твердых веществ не зависят от их относительных количеств. Поэтому при постоянной температуре и постоянном давлении химические потенциалы твердых участников реакции можно считать постоянными. Даже если давление газовой фазы изменяется, то и тогда в большинстве случаев изменение химического потенциала твердой фазы несущественно. Существенные изменения обычно происходят только при переходе к сверхвысоким давлениям.

Представим химические потенциалы участников реакции в виде

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^0 + RT \ln p_i \\ \mu_j &= \mu_j^0 \end{aligned} \quad (2.43)$$

индекс  $i$  относится к газовой фазе, а индекс  $j$  - к твердой фазе. Тогда общее условие химического равновесия можно записать так

$$\sum_i \nu_i \mu_i + \sum_j \nu_j \mu_j = 0 \quad (2.44)$$

Подставляя формулы (2.43) в соотношение (2.44), получим

$$\prod_i p_{oi}^{\nu_i} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \equiv K_p(T) \quad (2.45)$$

где

$$\Delta G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + \sum_j \nu_j \mu_j^0 \quad (2.46)$$

Формула (2.45) выражает **закон действия масс для гетерогенного химического равновесия**. Видно, что константу равновесия реакций этого типа входят лишь парциальные давления газообразных участников реакции. Так для реакции



условие равновесия следует записать так

$$\frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} = K_p(T) \quad (2.48)$$

а стандартное изменение энергии Гиббса этой реакции включает, разумеется, и химический потенциал графита

$$\Delta G^0 = \mu_{CH_4}^0 - 2\mu_{H_2}^0 - \mu_C^0 \quad (2.49)$$

#### 2.4. Реальные газы. Летучесть

Полученный нами закон действия масс применим лишь к почти идеальным газовым смесям. Применение этого закона к реальным системам неизбежно носит приближенный характер, при этом неточность закона возрастает с увеличением давления и понижением температуры. Рассмотрим, например, реакцию синтеза аммиака при температуре  $450^\circ C$ . Известно, что когда давление изменяется от 10 до 100 атмосфер, измеренная константа равновесия изменяется примерно на 10 %, что является еще приемлемым. Но когда давление изменяется от 100 до 1000 атмосфер, константа равновесия изменяется уже в три раза.

Принципиально возможен путь изучения равновесия в реальных газовых смесях, основанный на использовании вместо закона идеального газа уравнения состояния реального газа. Однако для описания реальных газов используется много различных уравнений. Приведем ряд распространенных уравнений:

1. Уравнение Ван – дер - Ваальса (1873 г.)

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (2.50)$$

2. Уравнение Дитеричи (1898 г.)

$$p(V - b) = RT \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right) \quad (2.51)$$

3. Уравнение Бертло (1900 г.)

$$\left( p + \frac{a}{V^2 T} \right) (V - b) = RT \quad (2.52)$$

4. Уравнение Камерлинга - Оннеса или вириальное разложение (1901 г.)

$$pV = RT \left( 1 + \frac{A_1}{V} + \frac{A_2}{V^2} + \dots \right) = RT \left( 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{A_k}{V^k} \right) \quad (2.53)$$

5. Уравнение Битти - Бриджмена (1927 г.)

$$\left(p + \frac{A}{V^2}\right) \left(1 - \frac{a}{V}\right) \frac{V^2}{V + B(1 - b/V)} = RT \left(1 - \frac{c}{VT^3}\right) \quad (2.54)$$

6. Уравнение Редлиха - Квонга (1940 г.)

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{\sqrt{TV}(V - b)} \quad (2.55)$$

7. Уравнение Бенедикта - Вебба - Рубина (1940 г.)

$$p = \frac{RT}{V} + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}\right) \frac{1}{V^2} + (bRT - a) \frac{1}{V^3} + \frac{\alpha a}{V^6} + \frac{C}{T^2 V^3} \left(1 + \frac{\gamma}{V^2}\right) \exp\left(-\frac{\gamma}{V^2}\right) \quad (2.56)$$

8. Уравнение Гейта (1940 г.)

$$V = V_0 \left(1 - C \ln \frac{B + p}{B + p_0}\right) \quad (2.57)$$

Все уравнения здесь записаны для одного моля газа, однако знак «~» над  $V$  для краткости опущен.

В качестве примера рассчитаем химический потенциал газа Ван-дер-Ваальса. В этом случае имеем следующие соотношения

$$\begin{aligned} \mu &= \tilde{U} - T\tilde{S} + p\tilde{V} \\ \tilde{U} &= c_v T - \frac{a}{\tilde{V}} \\ p &= \frac{RT}{\tilde{V} - b} - \frac{a}{\tilde{V}^2} \end{aligned} \quad (2.58)$$

Энтропия газа Ван-дер-Ваальса вычисляется, исходя из первого начала термодинамики. Выражение для  $d\tilde{S}$  имеет вид

$$d\tilde{S} = c_v \frac{dT}{T} + \frac{Rd\tilde{V}}{\tilde{V} - b} \quad (2.59)$$

Интегрируя соотношение (2.59), получим

$$\tilde{S} = c_v \ln T + R \ln(\tilde{V} - b) + \tilde{S}_0 \quad (2.60)$$

Подставляя последние два уравнения (2.58) и уравнение (2.60) в первое уравнение (2.58), находим

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln \frac{RT}{\tilde{V} - b} + \frac{RTb}{\tilde{V} - b} - \frac{2a}{\tilde{V}} \quad (2.61)$$

через  $\mu^0(T)$  здесь обозначен химический потенциал идеального газа в стандартном состоянии (см. формулу (1.19))

$$\mu^0(T) = (c_v + R)T(1 - \ln T) - T\tilde{S}_0 \quad (2.62)$$

Модельный характер используемых уравнений состояния реального газа редко позволяет использовать их для количественных расчетов состояния равновесия в химических реакциях. Так уравнения Ван-дер-Ваальса и Дитеричи применимы только при сравнительно низких давлениях, а уравнение Тейта, напротив, используется для высоких давлений. Другие уравнения пригодны в широком интервале давлений, однако, содержат слишком много феноменологических параметров.

Во избежание разнообразия в описании равновесия реальных газов еще в 1901 году Дж. Льюис предложил записывать химический потенциал реального газа в универсальном виде

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln f \quad (2.63)$$

где  $f$  - некоторая функция состояния, названная *летучестью газа или фугитивностью*. При этом на функцию  $f$  накладывается условие, состоящее в том, что  $f \rightarrow p$  при  $p \rightarrow 0$ . Откуда следует, что функция  $\mu^0(T)$  та же самая, которая входит в выражение для химического потенциала идеального газа, и она определена уравнением (2.62). Вычисление летучести представляет собой самостоятельную задачу, обычно почти такую же сложную, как и нахождение химического потенциала. Можно сказать, что формально, выражение для химического потенциала ищется в виде (2.63), где  $f$  - неизвестная функция.

Сравнивая уравнение (2.61) с уравнением (2.63), видим, что летучесть газа Ван-дер-Ваальса равна

$$\ln f = \ln \frac{RT}{\tilde{V} - b} + \frac{b}{\tilde{V} - b} - \frac{2a}{RT\tilde{V}} \quad (2.64)$$

В общем случае величина  $f$  может быть рассчитана по известному уравнению состояния реального газа следующим образом. Дифференцируя выражение (2.63) по  $p$  при постоянной температуре, находим

$$RT \left( \frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T = \tilde{V} \quad (2.65)$$

Если уравнение состояния позволяет явно выразить  $\tilde{V}$  как функцию  $p$ , то задача сводится к интегрированию уравнения (2.65). Если этого сделать нельзя, то для вычисления  $f$  можно воспользоваться вспомогательным соотношением

$$\left( \frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial \ln f}{\partial \tilde{V}} \right)_T \left( \frac{\partial \tilde{V}}{\partial p} \right)_T, \quad (2.66)$$

которое, с учетом выражения (2.65), дает

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial \tilde{V}}\right)_T = \frac{\tilde{V}}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial \tilde{V}}\right)_T \quad (2.67)$$

В качестве примера рассчитаем летучесть газа, состояние которого подчиняется уравнению Камерлинга - Оннеса. Дифференцируя функцию (2.53) по объему, заменяя  $V$  на  $\tilde{V}$  и подставляя получившееся выражение в (2.67), находим

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial \tilde{V}}\right)_T = -\left(\frac{1}{\tilde{V}} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(k+1)A_k}{\tilde{V}^{k+1}}\right) \quad (2.68)$$

Интегрируя последнее соотношение по объему, определяем

$$\ln f = -\left(\ln \tilde{V} - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(k+1)A_k}{k\tilde{V}^k}\right) + \psi(T) \quad (2.69)$$

Функция  $\psi(T)$  определяется из предельного выражения  $f \rightarrow \frac{RT}{\tilde{V}}$  при  $\tilde{V} \rightarrow \infty$  и она равна  $\psi(T) = \ln RT$ . Таким образом, выражение для летучести газа, подчиняющегося уравнению (2.53), имеет вид

$$\ln f = \left(\ln \frac{RT}{\tilde{V}} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(k+1)A_k}{k\tilde{V}^k}\right) \quad (2.70)$$

На практике для количественного расчета летучести можно воспользоваться, например, экспериментальными данными по сжимаемости газа, т.е. экспериментальными зависимостями давления газа от объема при фиксированной температуре. По этим экспериментальным точкам строится график изотермы газа  $p = \varphi(\tilde{V})$ . Не представляет труда на этом же графике нарисовать изотерму идеального газа (рис. 2.1).

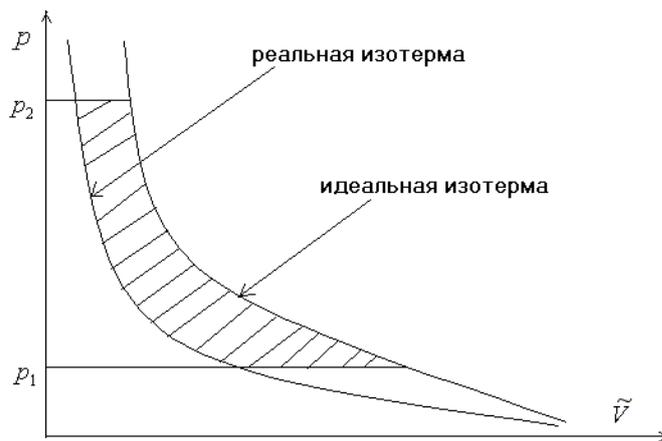


Рис. 2.1. Изотермы идеального и реального газа

Теперь выберем два давления  $p_1$  и  $p_2$ , и проведем на графике соответствующие изобары. Интегрируя функцию (2.65) по давлению, получим

$$RT \ln \frac{f_2}{f_1} = \int_{p_1}^{p_2} \tilde{V} dp = RT \ln \frac{p_2}{p_1} - S \quad (2.71)$$

где  $S$  - площадь заштрихованной поверхности. Понятно, что  $f_1 \rightarrow p_1$ , если  $p_1 \rightarrow 0$ . Обозначая заштрихованную площадь при этом условии, как  $S^*$  и опуская индекс «2», получим

$$RT \ln f = RT \ln p - S^*(p, T) \quad (2.72)$$

Отношение летучести газа к давлению обычно называют **коэффициентом активности или коэффициентом летучести**,  $f = \gamma p$ . Понятно, что  $\gamma = \gamma(p, T)$ . Для коэффициента активности и летучести из соотношения (2.72) получаем

$$\gamma = \exp\left(-\frac{S^*(p, T)}{RT}\right), \quad f = p \exp\left(-\frac{S^*(p, T)}{RT}\right) \quad (2.73)$$

В общем случае летучесть газа зависит не только от давления и температуры, но и состава смеси

$$f = f(p, T, N_1, N_2, \dots), \quad (2.74)$$

поэтому для ее нахождения даже недостаточно знания уравнения состояния того или иного реального газа. По крайней мере, надо знать уравнение состояния для смеси газов.

## 2.5. Химическое равновесие в реальных газах

Подставляя выражение (2.58) для химического потенциала реального газа, записанное через летучесть, в общее условие химического равновесия, получим

$$\sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln f_{0i} = 0 \quad (2.75)$$

или

$$K_f(T) = \prod_i f_{0i}^{\nu_i} = \exp\left(-\frac{\sum_i \nu_i \mu_i^0}{RT}\right) \quad (2.76)$$

Формула (2.76) выражает **закон действия масс для реальной газовой системы**. Величина  $K_f(T)$  аналогично идеальным газам, также носит название константы равновесия. Однако, в отличие от формулы (2.5), закон (2.76) носит формальный характер и его применение для расчета равновесия сопряжено со многими трудностями, и с неизбежностью должно опираться на большое количество экспериментальных данных по свойствам газовых смесей.

Задачи:

1. Для обратимой химической реакции  $A + B \rightleftharpoons C + D$  вывести закон действия масс, исходя из экстремального свойства энтропии. Считать, что система представляет собой почти идеальную газовую смесь, помещенную в термостат.

2. Молекула  $A$  может диссоциировать на две одинаковые молекулы  $B$  и на две разные молекулы  $C$  и  $D$ ,  $A \rightleftharpoons 2B$  (1),  $A \rightleftharpoons C + D$  (2). Константы равновесия реакций (1) и (2) равны соответственно  $K_1$  и  $K_2$ . Предполагая, что обе реакции идут одновременно при постоянном давлении  $p$  в почти идеальной газовой смеси, определить степени диссоциации молекул  $A$  в (1) и (2) реакциях.

Ответ:

$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{K_1}{4p + K_1 + 4\sqrt{K_1 K_2} + 4K_2}}, \quad \alpha_2 = 2 \sqrt{\frac{K_2}{4p + K_1 + 4\sqrt{K_1 K_2} + 4K_2}}$$

3. Вычислить легучесть газа Редлиха – Квонга

Ответ:

$$\ln f = \ln \frac{RT}{\tilde{V} - b} - \frac{a}{b\sqrt{TRT}} \ln \frac{\tilde{V}}{\tilde{V} - b} + \frac{b}{\tilde{V} - b} \left( 1 - \frac{a}{b\sqrt{TRT}} \right)$$

## ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

Классификация растворов. Регулярные растворы. Расслаивание. Критическая температура смешения. Идеальные растворы. Закон Рауля. Закон действия масс. Разбавленные растворы. Закон Генри. Осмотическое давление. Изменение температур кипения и замерзания. Реальные растворы. Активность и коэффициент активности. Методы определения активности. Уравнение Гиббса – Дюгема. Ассоциированные и идеально ассоциированные растворы.

### 3.1. Общие сведения о растворах. Классификация.

Растворы чрезвычайно широко распространены в природе и технике. Практически любые металлы, используемые в технике, представляют собой твердые растворы. Большинство химических процессов идет в растворах. В настоящее время, в связи с развитием биологических наук широко изучаются биохимические растворы и их модели, а также растворы в живой клетке и их модели. Выделим ряд основных классов растворов, которые интенсивно изучаются методами термодинамики.

**Классические растворы** – это макроскопически однородные смеси двух или большего числа веществ (компонентов), образующие термодинамически равновесные системы. В растворах все компоненты находятся в молекулярно-дисперсном состоянии, т.е. равномерно распределены в виде отдельных атомов, молекул, ионов или в виде групп из сравнительно небольшого числа этих частиц (ассоциатов). Ассоциация молекул какого-либо соединения или соединений и сольватация (соединение с молекулами растворителя в комплексы) не нарушает в большинстве случаев однородности раствора.

Иной характер имеют смеси, в которых частицы одной из составных частей смеси состоят из большого числа молекул и являются, как правило, микрокристаллами со сложной структурой поверхностного слоя. Такие смеси неоднородны, хотя на первый взгляд и могут казаться однородными. Они микрогетерогенны. Такие смеси называются **коллоидными растворами** или более обще – **коллоидно-дисперсными системами**. В настоящее время исследовано большое число растворов, которые являются микрогетерогенными. Например, молекулы поверхностно-активных веществ в жидкой фазе способны к самопроизвольному образованию дисперсных систем за счет образования **супрамолекулярных (надмолекулярных) структур типа мицелл, микроэмульсий, бислойных мембран, везикул** и т.д. **Жидкие кристаллы** также являются микрогетерогенными растворами. Поэтому их тоже можно отнести к коллоидно-дисперсным системам, хотя по ряду свойств они больше похожи на твердые тела, например, обладают модулями упругости.

В специальный класс выделяются растворы **высокомолекулярных соединений – полимеров**. Высокомолекулярные вещества характеризуются молекулярной массой от нескольких тысяч до десятков миллионов  $г/моль$ . Молекулы полимеров состоят из большого числа повторяющихся группировок, или мономерных звеньев, соединенных между собой химическими связями. По происхождению полимеры делятся на природные, или биополимеры (белки, полисахариды и т.д.) и синтетические, получаемые полимеризацией или поликонденсацией. По своим свойствам растворы полимеров существенно отличаются от растворов низкомолекулярных соединений, что обусловлено большим различием в размерах молекул растворенного вещества и растворителя. Многочисленные эксперименты показывают, что в зависимости от температуры, состава растворителя, ионной силы раствора конфигурация молекул полимера в растворе может сильно меняться – от чрезвычайно разбухшего анизотропного «клубка» до компактной глобулы. Некоторые свойства растворов высокомолекулярных соединений, например, атермальность часто рассматриваются в классической теории растворов. (Атермальные растворы – это, например, растворы полимеров со своими мономерами. Для таких

растворов имеется сильное сходство во взаимодействии молекул между собой и большое различие в размерах молекул компонентов).

Классические растворы или как их иногда называют – растворы молекул-шариков – представляют собой наиболее простой и лучше всего изученный класс растворов. Такие растворы в свою очередь можно разделить на две группы, заметно различающиеся по свойствам: растворы электролитов и растворы неэлектролитов. В этом разделе мы рассмотрим растворы неэлектролитов.

Простейшие составные части раствора, которые могут быть выделены в чистом виде и смешением которых можно получить растворы любого возможного состава, будем называть *компонентами* раствора. Во многих случаях их деление на растворитель и растворенное вещество условно. Обычно компонент, находящийся в избытке по сравнению с другими, называют *растворителем*, остальные же компоненты – *растворенными веществами*. Если одним из компонентов раствора является жидкость, а другими газы или твердые вещества, то растворителем считают жидкость.

Основными параметрами состояния раствора, наряду с давлением и температурой, являются концентрации т.е. относительные количества компонентов в растворе. Концентрации могут быть выражены разными способами, наиболее распространенными являются такие:

1. Мольная доля  $X_i$  - число молей компонента в одном моле раствора

$$X_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i} \quad (3.1)$$

2. Мольно-объемная концентрация  $c_i$  - число молей компонента в единице объема раствора

$$c_i = \frac{N_i}{V} \quad (3.2)$$

3. Объемная концентрация (обычно ее называют просто концентрация)  $n_i$  – число частиц компонента в единице объема

$$n_i = \frac{N_A N_i}{V} = N_A c_i \quad (3.3)$$

где  $N_A$  – число Авогадро. Используются и некоторые другие характеристики, например, моляльность.

Сложность и разнообразие закономерностей, охватывающих свойства различных веществ, превращают теоретическое рассмотрение растворов в очень трудную проблему молекулярной физики и физической химии. Понятно, что общей теории растворов не существует и не может существовать. Имеющиеся теории растворов основываются на тех или иных модельных представлениях и могут описывать и предсказывать свойства только определенных типов растворов.

### 3.2. Модель регулярного раствора

Сравнительно простое описание растворов, молекулы которых близки по своим размерам и достаточно компактны (молекулы-шарики), основано на сеточной модели. Такой раствор получил в литературе название *регулярного раствора* и впервые изучался

Гильдебрантом и Вудом (1933г.). В этой модели пространство разбивается на одинаковые ячейки объемом  $v_0$ , в каждой из которых находится только одна молекула.

Рассмотрим двухкомпонентный (бинарный) раствор, содержащий  $N_1$  молекул одного сорта и  $N_2$  молекул другого сорта. Пусть  $m$  - число ближайших соседей у каждой молекулы. При равномерном распределении по ячейкам в среднем около каждой молекулы будет  $\frac{mN_1}{N_1 + N_2}$  соседей первого сорта и  $\frac{mN_2}{N_1 + N_2}$  соседей второго сорта.

Поскольку взаимодействие между молекулами очень быстро уменьшается с увеличением расстояния между ними, то можно считать, что каждая молекула взаимодействует только с ближайшими соседями. Пусть  $u_{11}$  - абсолютная величина энергии взаимодействия молекул первого сорта между собой,  $u_{22}$  - аналогичная величина для взаимодействия молекул второго сорта и  $u_{12}$  ( $u_{12} = u_{21}$ ) - абсолютная величина энергии взаимодействия между молекулами разного сорта. Тогда полную энергию взаимодействия бинарного раствора можно записать так

$$U_{\text{вз}} = - \left( u_{11} \frac{N_1}{N_1 + N_2} + u_{12} \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) \frac{mN_1}{2} - \left( u_{21} \frac{N_1}{N_1 + N_2} + u_{22} \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) \frac{mN_2}{2} \quad (3.4)$$

Обратим внимание, что коэффициент  $1/2$  появился в формуле (3.4) из-за того, что каждая молекула при таком рассмотрении учитывается два раза.

Из-за хаотического теплового движения молекулы легко переходят из одной ячейки в другую. Поскольку средняя кинетическая энергия молекулы-шарика при температуре  $T$  равна  $3kT/2$ , то кинетическая энергия всего раствора равна  $3kT(N_1 + N_2)/2$ . Следовательно, внутреннюю энергию рассматриваемого бинарного раствора можно представить в виде

$$U = - \left( u_{11} \frac{N_1}{N_1 + N_2} + u_{12} \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) \frac{mN_1}{2} - \left( u_{21} \frac{N_1}{N_1 + N_2} + u_{22} \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) \frac{mN_2}{2} + \frac{3kT(N_1 + N_2)}{2} \quad (3.5)$$

Формулу (3.5) можно переписать в более удобной и компактной форме, если ввести обозначение

$$\Delta u = \frac{u_{11} + u_{22}}{2} - u_{12} \quad (3.6)$$

Подставляя обозначение (3.6) в формулу для энергии (3.5), получим

$$U = - \frac{m}{2} \left( u_{11}N_1 + u_{22}N_2 - 2\Delta u \frac{N_1N_2}{N_1 + N_2} \right) + \frac{3kT(N_1 + N_2)}{2} \quad (3.7)$$

В частности для чистого вещества, содержащего, например, только молекулы одного первого сорта, внутренняя энергия в рамках рассматриваемой модели равна

$$U = (3kT - mu_{11})N_1 / 2 \quad (3.8)$$

Вычислим другие термодинамические потенциалы бинарного раствора. Поскольку объем раствора равен  $V = v_0(N_1 + N_2)$ , то выражение для энтальпии легко находится

$$H = -\frac{m}{2} \left( u_{11}N_1 + u_{22}N_2 - 2\Delta u \frac{N_1N_2}{N_1 + N_2} \right) + \frac{3kT(N_1 + N_2)}{2} + pv_0(N_1 + N_2) \quad (3.9)$$

Используя формулу (3.9), можно определить тепловой эффект при образовании регулярного бинарного раствора. Обычно его называют **тепловым эффектом смешения** и обозначают  $\Delta H_{см}$ . Для этого из энтальпии раствора вычтем энтальпии чистых веществ, состоящих из молекул только первого или второго сорта. Получим

$$\Delta H_{см} = m\Delta u \frac{N_1N_2}{N_1 + N_2} = m\Delta u(N_1 + N_2)X_1X_2 \quad (3.10)$$

Если  $\Delta H_{см} > 0$ , то при образовании раствора система поглощает тепло, это будет при условии  $u_{11} + u_{22} - 2u_{12} > 0$ . Видно, что максимальный тепловой эффект будет при  $X_1 = X_2 = 1/2$ . В расчете на один моль раствора он определяется формулой

$$\Delta \tilde{H}_{см} = \frac{m\Delta u N_A}{4} \quad (3.11)$$

Для вычисления энергии Гельмгольца или энергии Гиббса нужно определить энтропию раствора. Будем исходить из формулы Больцмана

$$S = k \ln W \quad (3.12)$$

где  $W$  - число различных способов, которыми может быть создан раствор. Понятно, что в рассматриваемой модели это количество перестановок молекул при условии, что молекулы одного сорта неразличимы

$$W = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1!N_2!} \quad (3.13)$$

Принимая во внимание, что для макроскопической системы справедлива формула Стирлинга

$$N! \approx \left( \frac{N}{e} \right)^N \sqrt{2\pi N} \quad (3.14)$$

находим

$$S \approx -k \left( N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) \quad (3.15)$$

Отсюда, например, для энергии Гиббса рассматриваемой системы, получаем

$$G = -\frac{m}{2} \left( u_{11}N_1 + u_{22}N_2 - 2\Delta u \frac{N_1N_2}{N_1 + N_2} \right) + \frac{3kT(N_1 + N_2)}{2} + pV_0(N_1 + N_2) + kT \left( N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) \quad (3.16)$$

Теперь можно определить изменение энергии Гиббса при образовании бинарного раствора. Эта величина тоже называется функцией смешения и обозначается  $\Delta G_{см}$ .

$$\begin{aligned} \Delta G_{см} &= \Delta H_{см} - T\Delta S_{см} = \\ &= (N_1 + N_2) (m\Delta u X_1 X_2 + kT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)) \end{aligned} \quad (3.17)$$

Если  $\Delta G_{см} < 0$ , то образование раствора – это термодинамически выгодный процесс. Если  $\Delta G_{см} > 0$ , то жидкостям не выгодно смешиваться и раствор либо не будет образовываться, либо будет расслаиваться на две отдельные жидкости. При низких температурах второе слагаемое в формуле (3.17), связанное с изменением энтропии, мало и тогда условие образования раствора есть  $\Delta H_{см} < 0$ , т.е. тепло должно выделяться в процессе перемешивания. Если  $\Delta H_{см} > 0$ , то образование бинарного раствора становится термодинамически выгодным только при достаточно высоких температурах. **Температура, ниже которой происходит расслоение раствора на две жидкости, называется критической температурой смешения -  $T_{см}$ .** Эта величина определяется из условия  $\Delta G_{см} = 0$  и является функцией концентраций. Из уравнения (3.17) получаем

$$T_{см} = -\frac{m\Delta u X_1 X_2}{k(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)} \quad (3.18)$$

В качестве примера на рис. 3.1 приведена экспериментальная диаграмма смешения фенола ( $C_2H_5OH$ ) с водой. Область расслоения на две жидкости заштрихована. Максимальная температура смешения соответствует мольной доле воды  $X_{H_2O} = 0,65$ .

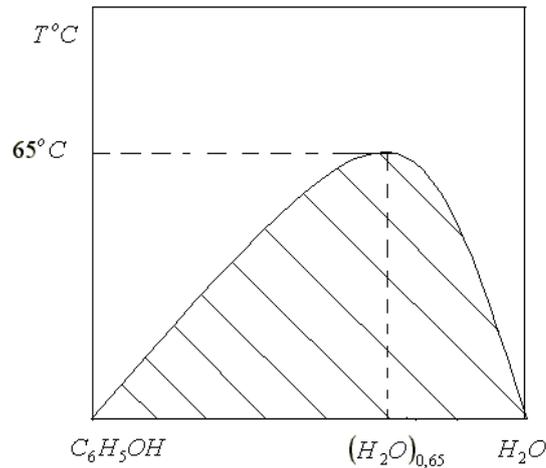


Рис. 3.1. Диаграмма смешения фенол – вода

Как следует из формулы (3.18) критическая температура смешения как функция концентрации является симметричной кривой относительно точки  $X_1 = X_2 = 1/2$ , где она имеет максимум. Следовательно, можно говорить только о качественном согласии модели регулярного раствора с экспериментом. В экспериментах наблюдаются и другие диаграммы смешения - встречаются растворы с нижней критической точкой смешения, а также так называемые кольцевые диаграммы смешения. Для объяснения таких диаграмм привлекаются более сложные, чем регулярный, модели растворов.

Вычислим химические потенциалы компонентов в регулярном растворе. Например, для первого компонента имеем

$$\mu_1 = N_A \left( \frac{\partial G}{\partial N_1} \right)_{p,T} = -\frac{mN_A}{2} u_{11} + mN_A \Delta u X_2^2 + \frac{3RT}{2} + RT \ln X_1 + p v_0 N_A \quad (3.19)$$

(Напомним, что здесь  $N_1$  - количество молекул и для перехода к молярным величинам необходимо умножение на число Авогадро). При  $X_2 = 0$  получается химический потенциал чистого первого вещества, обозначая его  $\mu_1^*(T)$ , получаем

$$\mu_1^*(T) = -\frac{mN_A}{2} u_{11} + \frac{3RT}{2} + p v_0 N_A \quad (3.20)$$

Вводя также обозначение  $m \Delta u N_A \equiv \alpha$ , запишем окончательное выражение для химического потенциала первого компонента в регулярном растворе

$$\mu_1 = \mu_1^*(T) + RT \ln X_1 + \alpha X_2^2 \quad (3.21)$$

Понятно, что, переставив индексы 1 и 2, мы получим химический потенциал второго компонента.

Непосредственной проверкой легко убедиться, что выполняется равенство

$$G = \frac{N_1}{N_A} \mu_1 + \frac{N_2}{N_A} \mu_2 \quad (3.22)$$

Обратим внимание, что здесь  $N_1/N_A$  и  $N_2/N_A$  - число молей первого и второго компонента соответственно.

Нетрудно убедиться, что результат (3.22) является общим свойством растворов и никак не связан с конкретной моделью регулярного раствора. Для этого рассмотрим бинарный раствор при температуре  $T$  и давлении  $p$ . Пусть  $N_1$  - число молей первого компонента, а  $N_2$  - число молей второго компонента. Энергию Гиббса такого раствора можно записать в виде

$$G(N_1, N_2, p, T) = (N_1 + N_2) \tilde{G} \left( \frac{N_1}{N_1 + N_2}, \frac{N_2}{N_1 + N_2}, p, T \right) = (N_1 + N_2) \tilde{G}(X_1, p, T) \quad (3.23)$$

Здесь  $\tilde{G}$  - энергия Гиббса одного моля раствора. Химические потенциалы компонентов равны

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \frac{\partial G}{\partial N_1} = \tilde{G} + (1 - X_1) \frac{\partial \tilde{G}}{\partial X_1} \\ \mu_2 &= \frac{\partial G}{\partial N_2} = \tilde{G} - X_1 \frac{\partial \tilde{G}}{\partial X_1} \end{aligned} \quad (3.24)$$

Отсюда видим, что

$$N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2 = (N_1 + N_2) \tilde{G} = G \quad (3.25)$$

Можно показать, что и в общем случае, когда раствор содержит много компонентов, энергия Гиббса записывается в виде

$$G = \sum_i N_i \mu_i \quad (3.26)$$

Модель регулярного раствора широко используется для описаний физико-химических свойств растворов. Однако эти описания, как правило, носят качественный характер. Тем не менее, есть растворы, которые с хорошей количественной точностью можно отнести к регулярным. Например, растворы четыреххлористого углерода в органических растворителях, растворы йода в ряде растворителей и т.д.

### 3.3. Идеальные растворы.

Среди регулярных растворов можно выделить так называемые идеальные растворы. Их образуют вещества, близкие по своей химической природе и, следовательно, по характеру межмолекулярного взаимодействия. Например, практически идеальные растворы образуются смесями, отличающимися изотопным составом, если расхождение масс изотопов невелико. В пределах погрешности эксперимента идеальными являются растворы  $H_2^{18}O - H_2^{16}O$  или  $^{235}UF_6 - ^{237}UF_6$ , а растворы  $H_2O - D_2O$  близки к идеальным. Близки к идеальным смеси таких веществ, как бензол и толуол (метилбензол), или смеси предельных углеводородов.

Полагая для энергии взаимодействия соседних молекул в растворе выполнение равенств

$$u_{11} + u_{22} = 2u_{12}, \quad (3.27)$$

видим, что химические потенциалы компонентов равны

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^*(T) + RT \ln X_1 \\ \mu_2 &= \mu_2^*(T) + RT \ln X_2 \end{aligned} \quad (3.28)$$

Растворы, химические потенциалы компонентов которых определены формулами (3.28)

во всем диапазоне концентраций, называются идеальными растворами.

Рассмотрим закрытый сосуд, содержащий бинарный раствор и его пар при температуре  $T$ . Условие фазового равновесия, например, первого компонента, имеет вид

$$\begin{aligned} \mu_{1ж} &= \mu_{1п} \\ \mu_1^*(T) + RT \ln X_1 &= \mu_1^0(T) + RT \ln p_1 \end{aligned} \quad (3.29)$$

где  $p_1$  - давление пара первого компонента. Принимая также во внимание, что для чистого первого вещества выполняется равенство

$$\mu_1^*(T) = \mu_1^0(T) + RT \ln p_1^0 \quad (3.30)$$

где  $p_1^0$  - давление насыщенных паров первого вещества. Из формул (3.29) и (3.30) находим

$$p_1 = X_1 p_1^0 \quad (3.31)$$

т.е. давление пара прямо пропорционально мольной доле компонента в растворе. **Такая закономерность была обнаружена экспериментально Раулем (1884 г.) и носит название закона Рауля.** На рис. 3.2 схематически показаны давления пара бензола и толуола над бинарными растворами

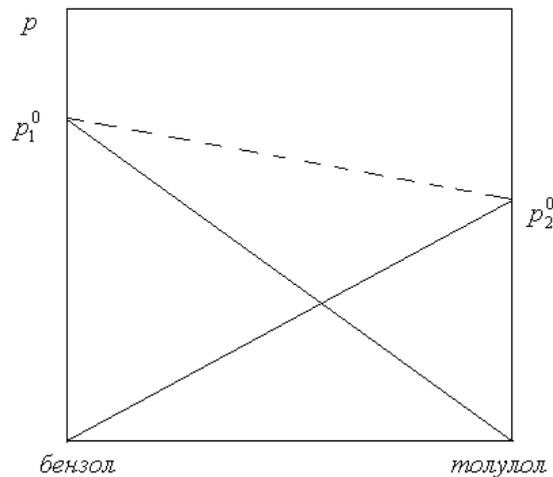


Рис. 3.2. Давление паров бензола и толуола в зависимости от состава смеси.

Для идеального раствора легко определяются изменения термодинамических функций (функций смешения) при его образовании. Так вследствие приблизительной одинаковости энергии взаимодействия между соседними молекулами (как одного сорта, так и разных сортов) образование таких растворов не сопровождается тепловым эффектом. Объем при образовании раствора тоже не меняется. Есть только изменение энтропии, которое определяется по той же формуле, что и для регулярного раствора. В результате можно сформулировать еще одно определение идеального раствора. **Раствор называется идеальным, если выполняются соотношения**

$$\begin{aligned} \Delta H_{см} &= 0, & \Delta V_{см} &= 0, \\ \Delta S_{см} &= -(N_1 + N_2)R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \end{aligned} \quad (3.32)$$

Пусть в идеальном растворе прошла химическая реакция, которая описывается стехиометрическим уравнением

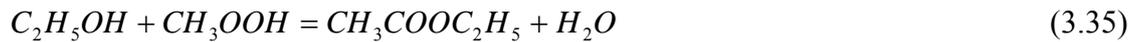
$$\sum_i \nu_i C_i = 0 \quad (3.33)$$

Подставляя выражения (3.28) для химических потенциалов в общее условие химического равновесия  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ , получим

$$\begin{aligned} \prod_i X_i^{\nu_i} &= \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \equiv K_x, \\ \Delta G^*(T) &= \sum_i \nu_i \mu_i^* \end{aligned} \quad (3.34)$$

**Формулы (3.34) выражают закон действия масс для идеальных растворов.** Однако в природе идеальные растворы встречаются редко и не представляют большого практического интереса.

Примером реакции в растворе, приближенно следующей закону действия масс для идеальных растворов во всем диапазоне концентраций, является реакция этерификации



В этой реакции общее число молей не изменяется, поэтому константу равновесия  $K_x$  можно выразить через числа молей компонентов. Если в исходной смеси на один моль уксусной кислоты взято  $X$  молей спирта и получено  $Y$  молей эфира, то выражение для константы равновесия будет иметь вид

$$K_x = \frac{Y^2}{(1-Y)(X-Y)} \quad (3.36)$$

Решение уравнения (3.36) имеет вид

$$Y = \frac{K_x(X+1) - \sqrt{K_x^2(X-1)^2 + 4K_xX}}{2(K_x-1)} \quad (3.37)$$

Экспериментально измеренная величина  $K_x$  получается примерно равной 4. Число молей уксусной кислоты изменялось в пределах от 0,2 молей до 8 молей. При этом экспериментальное значение отличалось от расчетного не более, чем на 2 %.

### 3.4. Разбавленные растворы

Если мольная доля растворенного вещества много меньше мольной доли растворителя, то такие растворы обычно называют слабоконцентрированными или разбавленными. Иногда их называют просто слабыми растворами или предельно разбавленными растворами. В модели регулярного раствора можно легко получить выражения для химических потенциалов растворенного вещества и растворителя. Полагая в формуле (3.21)  $X_1 \ll X_2$ , получим

$$\begin{aligned} \mu_1 &\approx \mu_1^*(T) + RT \ln X_1 \\ \mu_2 &\approx \mu_2^*(T) + RT \ln X_2 \approx \mu_2^*(T) - RTX_1 \end{aligned} \quad (3.38)$$

Здесь в первой формуле (3.38) сделано переобозначение и  $\mu_1^*(T)$  уже не является химическим потенциалом чистого первого вещества, а есть независящая от концентрации растворенного вещества составляющая химического потенциала. Поскольку рассматриваемая ситуация подразумевает отсутствие взаимодействия между молекулами растворенного вещества (в основном они располагаются далеко друг от друга), то результат (3.38) должен оставаться справедливым и вне рамок модели регулярного раствора, т.е. является универсальным.

Рассмотрим бинарный раствор, содержащий  $N$  молекул растворителя и  $n \ll N$  молекул растворенного вещества. Пусть  $G(p, T, N, n)$  – энергия Гиббса раствора, а  $G(p, T, N, n=0) \equiv G(p, T, N)$  – энергия Гиббса чистого растворителя. Энергию чистого растворителя можно записать в виде

$$G(p, T, N) = \frac{N}{N_A} \mu_2^*(p, T) \quad (3.39)$$

Пусть  $\alpha(p, T, N)$  – изменение энергии Гиббса при добавлении одной молекулы растворенного вещества. Если добавляется  $n$  молекул, то энергию Гиббса можно записать в виде

$$G(p, T, N, n) = G(p, T, N, n = 0) + \alpha(p, T, N)n + \dots \quad (3.40)$$

Формула (3.40) предполагает различимость молекул растворенного вещества. Если молекулы не различимы, то в энергию Гиббса надо добавить дополнительное слагаемое  $kT \ln n! \approx nkT \ln(n/e)$ . Тогда

$$G(p, T, N, n) = \frac{N}{N_A} \mu_2^*(p, T) + nkT \ln(n/e) + \alpha(p, T, N)n \quad (3.41)$$

Выразим отсюда химические потенциалы растворенного вещества и растворителя

$$\begin{aligned} \mu_1 &= N_A \alpha + RT \ln n \\ \mu_2 &= \mu_2^*(T) + N_A \frac{\partial \alpha}{\partial N} n \end{aligned} \quad (3.42)$$

Далее воспользуемся соотношением (3.25) и устраним некоторый произвол в определении химических потенциалов. Подставляя формулу (3.42) в соотношение (3.25), получим

$$N \frac{\partial \alpha}{\partial N} = -kT \quad (3.43)$$

Интегрируя выражение (3.43), получим

$$\alpha(p, T, N) = -kT \ln N + \psi(p, T) \quad (3.44)$$

где  $\psi(p, T)$  – некоторая независимая от количества молекул функция. Следовательно, энергия Гиббса разбавленного бинарного раствора имеет вид

$$G(p, T, N, n) = \frac{N}{N_A} \mu_2^*(p, T) + \frac{n}{N_A} \mu_1^*(p, T) + \frac{n}{N_A} RT \ln \left( \frac{n}{Ne} \right) \quad (3.45)$$

где  $\mu_1^*(p, T) \equiv N_A \psi(p, T)$ , а химические потенциалы соответственно равны

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^* + RT \ln \frac{n}{N} \\ \mu_2 &= \mu_2^* - RT \frac{n}{N} \end{aligned} \quad (3.46)$$

Результат (3.46) справедлив, конечно, для любого разбавленного раствора, не обязательно бинарного. В общем случае химические потенциалы записываются в виде

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^* + RT \ln \frac{n_i}{N} \equiv \mu_i^* + RT \ln X_i \\ \mu_p &= \mu_p^* - RT \frac{\sum_i n_i}{N} \equiv \mu_p^* - RT \sum_i X_i\end{aligned}\quad (3.47)$$

Рассмотрим закрытый сосуд, содержащий разбавленный раствор и его пар при температуре  $T$ . Условие фазового равновесия  $i$ -го компонента имеет вид

$$\mu_i^* + RT \ln X_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (3.48)$$

Откуда

$$p_i = \exp\left(\frac{\mu_i^* - \mu_i^0}{RT}\right) \equiv K_i X_i \quad (3.49)$$

т.е. **парциальное давление  $i$ -го компонента прямо пропорционально его мольной доле в растворе.** Такая закономерность была экспериментально обнаружена Генри (1807 г.) и называется в химической термодинамике **законом Генри**. Величина  $K_i$  в уравнении (3.49) называется **константой Генри**, она зависит как от температуры, так и от вида растворителя.

### 3.5. Свойства разбавленных растворов

#### а) Осмотическое давление

Рассмотрим сосуд, разделенный полупроницаемой мембраной на две части. Слева (1) от перегородки находится раствор, а справа (2) – чистый растворитель. Пусть растворенное вещество через мембрану не проходит. Известно, что в этом случае возникнет направленный поток растворителя из правой части в левую. Такой самопроизвольный переход растворителя через полупрозрачную мембрану называется **осмосом**. Только когда уровень жидкости слева станет заметно выше, чем справа, поток растворителя прекратится. **Осмотическое давление, которое обозначается  $\pi$  – это разность давлений жидкости по одну и другую стороны мембраны, необходимая для предотвращения самопроизвольного перехода растворителя через мембрану.**

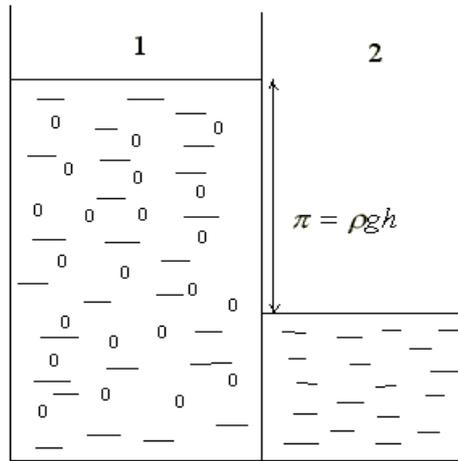


Рис.3.3. Осмотическое равновесие

Определим величину  $\pi$  для разбавленного раствора. Фазовое равновесие – это равенство химических потенциалов растворителя слева и справа. В рассматриваемом случае оно называется также **осмотическим равновесием**.

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (3.50)$$

или

$$\mu^*(p + \pi) - RTX = \mu^*(p) \quad (3.51)$$

где  $X$  - мольная доля растворенного вещества,  $\mu^*$  - химический потенциал чистого растворителя. Разлагая  $\mu^*(p + \pi)$  в ряд

$$\mu^*(p + \pi) = \mu^*(p) + \frac{\partial \mu^*}{\partial p} \pi = \mu^*(p) + \tilde{V} \pi \quad (3.52)$$

где  $\tilde{V}$  - объем одного моля растворителя, получим

$$\pi \tilde{V} = RTX \quad (3.53)$$

Имея в виду, что

$$X = \frac{N_2}{N_1 + N_2} \approx \frac{N_2}{N_1}, \quad \tilde{V} = \frac{V}{N_1} \quad (3.54)$$

где  $N_1$  - число молей растворителя,  $N_2$  - число молей растворенного вещества,  $V$  - объем растворителя, получим

$$\pi V = N_2 RT \quad (3.55)$$

**Уравнение (3.55) было найдено Вант-Гоффом (1880 г.) и носит его имя.** Это уравнение очень похоже на уравнение состояния идеального газа и такое сходство не случайно. Самое существенное свойство идеального газа – это весьма слабое

взаимодействие молекул между собой. Таким же свойством обладают молекулы растворенного вещества в разбавленном растворе.

б) *Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора.*

Рассмотрим разбавленный бинарный раствор с нелетучим растворенным веществом. Жидкость начинает кипеть, когда давление ее насыщенного пара становится равным внешнему давлению. Так как пар раствора нелетучего вещества содержит лишь чистый растворитель, то давление насыщенного пара такого раствора будет всегда меньше давления насыщенного пара чистого растворителя. На ри.3.4. схематически изображены зависимости давления насыщенного пара чистого растворителя ( $AB$ ) и растворов разных концентраций ( $A'B'$  и  $A''B''$ ) от температуры.

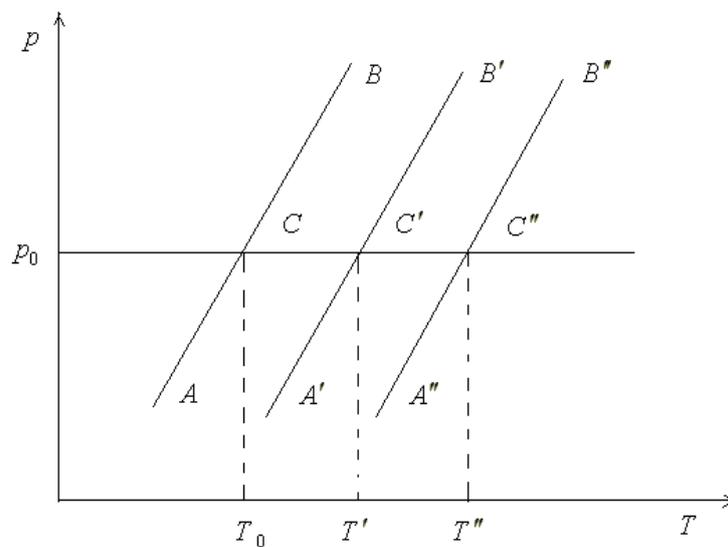


Рис.3.4. Давление насыщенного пара растворов

Как видно из рисунка, температура кипения раствора  $T'$ , отвечающая точке  $C'$  пересечения кривой  $A'B'$  с изобарой внешнего давления всегда выше температуры кипения растворителя  $T_0$  при том же давлении (точка  $C$ ). Разность  $\Delta T = T - T_0$ , очевидно, тем больше, чем больше мольная доля  $X$  растворенного вещества в растворе.

Равновесие при температуре  $T$  раствора, содержащего растворенное вещество с мольной долей  $X$  и пар чистого растворителя имеет вид

$$\mu^*(ж, T) - RTX = \mu^0(г, T) \quad (3.56)$$

Кипение чистого растворителя происходит при температуре  $T_0$ , поэтому равновесие здесь запишем в виде

$$\mu^*(ж, T_0) = \mu^0(г, T_0) \quad (3.57)$$

Разлагая химические потенциалы в ряд вблизи  $T_0$ , получим

$$\begin{aligned}\mu^*(ж, T) &= \mu^*(ж, T_0) + \frac{\partial \mu}{\partial T} \Delta T = \mu^*(ж, T_0) - \tilde{S}_{ж} \Delta T \\ \mu^0(г, T_0) &= \mu^0(г, T_0) + \frac{\partial \mu}{\partial T} \Delta T = \mu^0(г, T_0) - \tilde{S}_г \Delta T,\end{aligned}\quad (3.58)$$

где  $\tilde{S}_{ж}$  и  $\tilde{S}_г$  - молярные энтропии растворителя в жидкой и газовой фазе. Подставляя разложения (3.58) в формулу (3.56), находим

$$(\tilde{S}_г - \tilde{S}_{ж}) \Delta T \approx RT_0 X \quad (3.59)$$

Разность молярных энтропий в газообразном и жидком состояниях выражается через молярную теплоту парообразования

$$(\tilde{S}_г - \tilde{S}_{ж}) T_0 = \lambda_n \quad (3.60)$$

**В результате *повышение температуры кипения действительно прямо пропорционально концентрации растворенного вещества***

$$T - T_0 = \Delta T = \frac{RT_0^2}{\lambda_n} X \quad (3.61)$$

Совершенно аналогично рассматривается ситуация с изменением температуры замерзания раствора. Температура замерзания будет ниже, если из жидкого раствора выпадает не твердый раствор, а кристаллы чистого растворителя.

Равновесие при температуре  $T$  раствора, содержащего растворенное вещество с молярной долей  $X$  и чистый твердый растворитель при той же температуре имеет вид

$$\mu^*(ж, T) - RTX = \mu^*(тв, T) \quad (3.62)$$

Совершая такие же преобразования, как и в предыдущем случае, можно сразу написать ответ

$$T_0 - T = \Delta T = \frac{RT_0^2}{\lambda_{пл}} X \quad (3.63)$$

Здесь  $T_0$  - температура замерзания чистого растворителя, а  $\lambda_{пл} = (\tilde{S}_{ж} - \tilde{S}_{тв}) T_0$  - молярная теплота плавления.

#### *в) Химическое равновесие в разбавленных растворах*

Если в разбавленном растворе прошла химическая реакция, которая описывается стехиометрическим уравнением (3.33), то состояние химического равновесия будет определяться формулами (3.34) закона действия масс для идеальных растворов. Это обусловлено тем, что выражения для химических потенциалов в разбавленном растворе (см. формулы (3.47)) по записи такие же, как и в идеальном растворе. (Для полного сходства выражение для химического потенциала растворителя следует записать в виде  $\mu_p = \mu_p^* + RT \ln(1 - \sum_i X_i) \approx \mu_p^* - RT \sum_i X_i$ ). Фактическое отличие между идеальными и

разбавленными растворами состоит в определении  $\mu_i^*$ . Для идеальных растворов – это всегда химический потенциал чистого компонента, а для разбавленных растворов – нет.

Многие реакции, протекающие в газовой фазе, могут происходить и в жидкости. Понятно, что при этом значения константы равновесия одной и той же реакции, выраженные через одни и те же величины, окажутся различными. Например, реакция диссоциации  $N_2O_4$ , протекающей в газовой фазе при  $8^\circ C$ , имеет значение  $K_c = 1,1 \cdot 10^{-3}$ . Эта же реакция может протекать в хлороформе. При этом значение константы равновесия в 100 раз меньше, чем ее значение в газовой фазе при той же температуре.

### 3.6. Реальные растворы. Активность

Ввиду огромного разнообразия в свойствах молекул и характере взаимодействия их между собой, нет сомнения, что не существует единой теории растворов, даже для сравнительно простых молекул, которые можно рассматривать как молекулы-шарики. Для придания формального единообразия в описании свойств растворов химический потенциал компонентов принято записывать, следуя Дж. Льюису, в виде

$$\mu_i = \mu_i^*(T) + RT \ln a_i \equiv \mu_i^*(T) + RT \ln \gamma_i X_i \quad (3.64)$$

где  $a_i$  - некоторая функция состояния, названная **активностью** компонента в растворе, а функция  $\gamma_i$ , представляющая собой отношение активности компонента к его концентрации, называется **коэффициентом активности**. Ситуация здесь очень похожа на реальный газ. При этом  $\mu_i^*(T)$  определяются теми же соотношениями, что для идеальных или разбавленных растворов. Понятно, что в общем случае коэффициент активности  $\gamma_i$  является функцией не только температуры и давления, но и состава раствора. Вычисление активности (или коэффициента активности) представляет собой самостоятельную задачу, как правило, почти такую же сложную, как и нахождение химического потенциала. Аналогично ситуации в газах, можно сказать, что формально, выражение для химического потенциала компонента раствора ищется в виде (3.64), где  $a_i$  (или  $\gamma_i$ )- неизвестная функция.

Чтобы дополнить определение коэффициента активности, необходимо указать условия, при которых  $\gamma_i$  становится равным единице. Это можно сделать двумя способами, так как нам известны выражения для химических потенциалов компонентов как при  $X_i \rightarrow 0$ , так и при  $X_i \rightarrow 1$ .

*Условие I.* Если раствор состоит из жидких компонентов, то можно считать, что коэффициент активности каждого компонента приближается к единице по мере того, как его мольная доля приближается к единице

$$\gamma_i(X_i) \rightarrow 1 \text{ при } X_i \rightarrow 1 \quad (3.65)$$

*Условие II.* Это условие удобно использовать в тех случаях, когда нельзя изменять мольные доли обоих компонентов вплоть до единицы. Например, если одним из компонентов является газ или твердое тело. Тогда для растворенного вещества и растворителя принимаются разные условия. Коэффициент активности растворителя определяется в соответствии с условием I. Коэффициент активности растворенного вещества, приближается к единице по мере того, как его мольная доля приближается к нулю

$$\gamma_i(X_i) \rightarrow 1 \text{ при } X_i \rightarrow 0 \quad (3.66)$$

В качестве примера можно рассмотреть регулярный раствор. Сравнивая (3.21) и (3.64), определим коэффициенты активности компонентов

$$\gamma_1 = \exp\left(\frac{\alpha X_2^2}{RT}\right), \quad \gamma_2 = \exp\left(\frac{\alpha X_1^2}{RT}\right) \quad (3.67)$$

Если теперь формальную запись для химических потенциалов (3.64) подставить в общее условие химического равновесия  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ , то можно получить формальное выражение *закона действия масс для реальных растворов*

$$\prod_i a_{i0}^{\nu_i} = \exp\left(-\frac{\sum_i \nu_i \mu_i^*}{RT}\right) \equiv K_a \quad (3.68)$$

Воспользоваться этим законом для определения равновесных концентраций можно только тогда когда тем или иным способом определены коэффициенты активности компонентов.

Рассмотрим несколько способов определения активности (или коэффициента активности) компонентов раствора, исходя из экспериментальных данных. Один из способов основан на измерении давления насыщенного пара над раствором. При равновесии между раствором и паром для каждого компонента можно записать условие фазового равновесия

$$\mu_{iжс} = \mu_{iп} \quad (3.69)$$

Предполагая, что пар является идеальным газом, имеем

$$\mu_i^* + RT \ln(\gamma_i X_i) = \mu_i^0 + RT \ln(p_i) \quad (3.70)$$

Принимая во внимание равенство (3.30), получим

$$p_i = \gamma_i X_i p_i^0 \quad (3.71)$$

Измеряя  $p_i(T)$ ,  $p_i^0(T)$  и  $X_i$ , можно численно рассчитать  $\gamma_i(p, T, X_i)$ .

Из формулы (3.71) видно, что для реального раствора давление насыщенного пара уже не прямо пропорционально мольной доле компонента, как это было в законе Рауля для идеальных газов. Экспериментально известны как отрицательные отклонения ( $\gamma_i < 1$ ) от закона Рауля, так и положительные ( $\gamma_i > 1$ ).

Примером раствора с  $\gamma_i < 1$  является раствор ацетона с хлороформом ( $CH_3COCH_3, CHCl_3$ ). Дополнительное взаимодействие между ацетоном и хлороформом, которое приводит к отрицательным отклонениям от закона Рауля, состоит в образовании водородной связи между кислородом ацетона и водородом хлороформа. Примером раствора с  $\gamma_i > 1$  является раствор ацетона и сероуглерода ( $CH_3COCH_3, CS_2$ ). Обнаружены и другие типы отклонений от закона Рауля. Компонент может проявлять положительные отклонения в сравнительно разбавленных растворах и отрицательные

отклонения в концентрированных, или наоборот. Например, в системе пиридин – вода ( $N = CHCH = CHCH = CH, H_2O$ ).

Другой способ определения активностей основан на измерении температуры замерзания раствора, которая зависит от состава смеси. Рассмотрим ситуацию, когда в жидком состоянии два компонента смешиваются при любых соотношениях, а в твердом состоянии не образуют раствора и при замерзании выпадают в отдельные фазы. Условие фазового равновесия, например, для первого компонента имеет вид (индекс «1» для простоты опускаем)

$$\mu^*(ж, T) + RT \ln a = \mu^*(тв, T) \quad (3.72)$$

По существу это обобщение уравнения (3.62) на произвольные концентрации. Дифференцируя обе части уравнения (3.72) по температуре при постоянном давлении, получим

$$\frac{\partial \ln a}{\partial T} = \frac{\tilde{H}_{ж} - \tilde{H}_{тв}}{RT^2} \equiv \frac{\lambda_{пл}(T)}{RT^2} \quad (3.73)$$

где  $\lambda_{пл}(T)$  - молярная теплота плавления первого компонента при температуре  $T$ . Уравнение (3.73) в литературе иногда называют **уравнением Шредера (1890 г.)**. Проинтегрируем уравнение (3.73) по температуре, принимая во внимание, что  $a(T_0) = 1$ . Получим

$$\ln a = \int_{T_0}^T \frac{\lambda_{пл}(T)}{RT^2} dT \quad (3.74)$$

Измеряя  $\lambda_{пл}(T)$  можно численно определить активность компонента при различных концентрациях.

Наконец, рассмотрим способ восстановления коэффициента активности одного из компонентов бинарного раствора, если известен другой. Этот способ основан на важном в химической термодинамике **уравнении Гиббса - Дюгема (1886 г.)**.

Выражение для дифференциала энергии Гиббса можно написать двумя способами:

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i \\ dG &= \sum_i N_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dN_i \end{aligned} \quad (3.75)$$

Из этих уравнений можно получить соотношение

$$\sum_i N_i d\mu_i + SdT - Vdp = 0 \quad (3.76)$$

Это и есть уравнение Гиббса – Дюгема. В частности, при постоянной температуре и постоянном давлении имеем

$$\sum_i N_i d\mu_i = 0 \quad (3.77)$$

Для бинарного раствора можно написать

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0 \quad (3.78)$$

или

$$d\mu_2 = -\frac{N_1}{N_2} d\mu_1 = -\frac{X_1}{1-X_1} d\mu_1 \quad (3.79)$$

Так как при постоянной температуре и постоянном давлении дифференциал  $\mu$  имеет вид

$$d\mu = RT \left( \frac{dX}{X} + d \ln \gamma \right), \quad (3.80)$$

то

$$d \ln \gamma_2 = -\frac{X_1}{1-X_1} d \ln \gamma_1 \quad (3.81)$$

Интегрируя это уравнение от  $X_1 = 0$  (при этом  $\gamma_1 = \gamma_1^*$ ,  $\gamma_2 = 1$ ) до текущего значения  $X_1$ , находим

$$\ln \gamma_2 = - \int_{\ln \gamma_1^*}^{\ln \gamma_1} \frac{X_1 d \ln \gamma_1}{1-X_1} \quad (3.82)$$

### 3.7. Ассоциированные растворы

Многие молекулы имеют склонность к образованию ассоциатов. *Ассоциат (ассоциированный комплекс) – это относительно устойчивое образование из молекул.* Свойства молекул в ассоциате несколько изменяются. Например, колебательные и вращательные состояния молекул в ассоциате не такие, как у свободных молекул. Образование ассоциатов следует ожидать в растворах, содержащих молекулы со значительными электрическими зарядами, расположенными вблизи поверхности молекул. К ним относятся молекулы, имеющие группы  $NH_2$ ,  $OH$  и т.д. Растворы, содержащие молекулы такого рода, будем называть *ассоциированными растворами.*

Рассмотрим ассоциированный раствор компонентов  $A$  и  $B$ . Предположим, что в растворе существуют комплексы  $A_i$ , образовавшиеся из  $i$  молекул  $A$  ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ), комплексы молекул  $B_j$ , образовавшиеся из  $j$  молекул  $B$  и, наконец, комплексы  $A_k B_m$ , образовавшиеся в результате ассоциации  $k$  молекул  $A$  и  $m$  молекул  $B$ . Если общие числа молей  $A$  и  $B$  в растворе равны  $N_A$  и  $N_B$ , а числа фактически присутствующих в растворе комплексов равны  $N_{A_i}$ ,  $N_{B_j}$ ,  $N_{A_k B_m}$ , то

$$\begin{aligned} N_A &= \sum_i i N_{A_i} + \sum_k \sum_m k N_{A_k B_m} \\ N_B &= \sum_j j N_{B_j} + \sum_k \sum_m m N_{A_k B_m} \end{aligned} \quad (3.83)$$

В частности, если ассоциированы только молекулы  $A$ , то

$$N_A = \sum_i iN_{A_i} \quad (3.84)$$

а если ни  $A$ , ни  $B$  не ассоциируют с подобными себе молекулами, но образуют комплекс  $AB$ , то

$$N_A = N_{A_1} + N_{AB}, \quad N_B = N_{B_1} + N_{AB} \quad (3.85)$$

Обозначим химические потенциалы комплексов в растворе через  $\mu_{A_i}$ ,  $\mu_{B_j}$ ,  $\mu_{A_k B_m}$ , а макроскопические химические потенциалы компонентов  $A$  и  $B$  через  $\mu_A$  и  $\mu_B$ , и установим связь между этими потенциалами. Комплексы находятся в равновесии между собой и с мономерами  $A_1$  и  $B_1$ . Возможные реакции (будем называть их квазихимическими реакциями) между этими частицами можно представить стехиометрическими уравнениями

$$A_i = iA_1, \quad B_j = jB_1, \quad A_k B_m = kA_1 + mB_1 \quad (3.86)$$

и при равновесии должны соблюдаться общие условия химического равновесия (см. ф. (1.32))

$$\mu_{A_i} = i\mu_{A_1}, \quad \mu_{B_j} = j\mu_{B_1}, \quad \mu_{A_k B_m} = k\mu_{A_1} + m\mu_{B_1} \quad (3.87)$$

Запишем полный дифференциал  $G$  при постоянных  $T$  и  $p$  для ассоциированной системы, рассматривая ее, как смесь различных комплексов. Имеем

$$dG = \sum_i \mu_{A_i} dN_{A_i} + \sum_j \mu_{B_j} dN_{B_j} + \sum_k \sum_m \mu_{A_k B_m} dN_{A_k B_m} \quad (3.88)$$

Используя (3.87), преобразуем (3.88) к виду

$$dG = \mu_{A_1} \sum_i i dN_{A_i} + \mu_{B_1} \sum_j j dN_{B_j} + \mu_{A_1} \sum_k \sum_m k dN_{A_k B_m} + \mu_{B_1} \sum_k \sum_m m dN_{A_k B_m} \quad (3.89)$$

Используя соотношения (3.83), преобразуем дифференциал  $dG$  к виду

$$dG = \mu_A dN_A + \mu_B dN_B \quad (3.90)$$

С другой стороны для любой бинарной системы при постоянных  $T$  и  $p$  имеем

$$dG = \mu_A dN_A + \mu_B dN_B \quad (3.91)$$

Уравнения (3.90) и (3.91) должны быть тождественны при любых значениях  $dN_A$  и  $dN_B$ , поэтому необходимо, чтобы

$$\mu_A = \mu_{A_1}, \quad \mu_B = \mu_{B_1} \quad (3.92)$$

Таким образом, макроскопические химические потенциалы  $\mu_A$  и  $\mu_B$  равны химическим потенциалам мономеров. Этот результат совершенно не зависит от каких-

либо предположений о характере ассоциации. Он одинаково верен как для ассоциированных растворов, так и ассоциированных газов и основывается лишь на допущении о том, что комплексы находятся в термодинамическом равновесии.

Из опыта известно, что в ассоциированных растворах отклонения от идеальности весьма велики, и кажется разумным приписать, по крайней мере, большую часть этих отклонений взаимодействиям, приводящим к образованию ассоциированных комплексов. Если другими отклонениями от идеальности можно пренебречь, то мы приходим к модели *идеального ассоциированного раствора*. По определению – это раствор, если его рассматривать как смесь мономерных молекул и комплексов, является идеальным при всех концентрациях.

Химические потенциалы мономерных молекул в таком растворе определяются уравнениями

$$\begin{aligned}\mu_{A_1} &= \mu_{A_1}^* + RT \ln X_{A_1} \\ \mu_{B_1} &= \mu_{B_1}^* + RT \ln X_{B_1}\end{aligned}\quad (3.93)$$

где

$$\begin{aligned}X_{A_1} &= \frac{N_{A_1}}{\sum_i N_{A_i} + \sum_j N_{B_j} + \sum_{k,m} N_{A_k B_m}} \\ X_{B_1} &= \frac{N_{B_1}}{\sum_i N_{A_i} + \sum_j N_{B_j} + \sum_{k,m} N_{A_k B_m}}\end{aligned}\quad (3.94)$$

С другой стороны, макроскопические химические потенциалы можно записать так

$$\begin{aligned}\mu_A &= \mu_A^* + RT \ln \gamma_A X_A \\ \mu_B &= \mu_B^* + RT \ln \gamma_B X_B\end{aligned}\quad (3.95)$$

Далее примем во внимание соотношение (3.92) и получим

$$\begin{aligned}\mu_A^* + RT \ln \gamma_A X_A &= \mu_{A_1}^* + RT \ln X_{A_1} \\ \mu_B^* + RT \ln \gamma_B X_B &= \mu_{B_1}^* + RT \ln X_{B_1}\end{aligned}\quad (3.96)$$

Откуда получаем коэффициенты активности

$$\begin{aligned}\gamma_A &= \frac{X_{A_1}}{X_A} \exp\left(\frac{\mu_{A_1}^* - \mu_A^*}{RT}\right) \\ \gamma_B &= \frac{X_{B_1}}{X_B} \exp\left(\frac{\mu_{B_1}^* - \mu_B^*}{RT}\right)\end{aligned}\quad (3.97)$$

В частности, если молекулы  $A$  и  $B$  совсем не образуют ассоциатов с себе подобными, а могут образовывать ассоциаты только друг с другом, то

$$\mu_{A_1}^* = \mu_A^*, \quad \mu_{B_1}^* = \mu_B^* \quad (3.98)$$

и

$$\gamma_A = \frac{X_{A_1}}{X_A}, \quad \gamma_B = \frac{X_{B_1}}{X_B} \quad (3.99)$$

В качестве примера рассмотрим раствор двух веществ  $A$  и  $B$ . Пусть отклонение раствора от идеальности связано только с образованием ассоциатов  $AB = C$ . Найдем коэффициенты активности  $A$  и  $B$ , рассматривая образование ассоциатов, как квазихимическую реакцию с известной константой равновесия  $K(T)$ .



В соответствии с законом действия масс для идеальных растворов имеем

$$\frac{X_C}{X_{A_1} X_{B_1}} = K(T) \quad (3.101)$$

Концентрации (мольные доли) мономеров  $A_1$ ,  $B_1$  и димера  $C$  можно записать следующим образом

$$\begin{aligned} X_{A_1} &= \frac{N_{A_1}}{N_{A_1} + N_{B_1} + N_C} \\ X_{B_1} &= \frac{N_{B_1}}{N_{A_1} + N_{B_1} + N_C} \\ X_C &= \frac{N_C}{N_{A_1} + N_{B_1} + N_C} \end{aligned} \quad (3.102)$$

В соответствии с уравнением квазихимической реакции (3.100) имеем связь между количествами молей компонентов

$$N_C = N_A - N_{A_1} = N_B - N_{B_1} \quad (3.103)$$

причем

$$X_A = \frac{N_A}{N_A + N_B}, \quad X_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} \quad (3.104)$$

Далее для упрощения предполагаем, что  $N_A + N_B = 1$ , что разумеется, это не повлияет на ответ. Тогда мольные доли компонентов (3.102) с учетом связи (3.103) можно записать так

$$\begin{aligned}
 X_{A_1} &= \frac{N_A - N_C}{1 - N_C} \\
 X_{B_1} &= \frac{N_B - N_C}{1 - N_C} \\
 X_C &= \frac{N_C}{1 - N_C}
 \end{aligned}
 \tag{3.105}$$

Подставляя получившиеся выражения (3.105) в закон действия масс (3.101), получим

$$\frac{N_C(1 - N_C)}{(N_A - N_C)(N_B - N_C)} = K(T)
 \tag{3.106}$$

Соотношение (3.106) представляет собой квадратное уравнение относительно  $N_C$ . Разрешая его, определяем

$$N_C = \frac{(K + 1) - \sqrt{(K + 1)^2 - 4K(K + 1)X_A X_B}}{2(K + 1)}
 \tag{3.107}$$

Подставляя выражение для  $N_C$  в формулы (3.105), а затем получившиеся соотношения в определения коэффициентов активности (3.99), окончательно получаем

$$\begin{aligned}
 \gamma_A &= \frac{2X_A - 1 + \sqrt{1 - 4KX_A(1 - X_A)/(K + 1)}}{X_A(1 + \sqrt{1 - 4KX_A(1 - X_A)/(K + 1)})} \\
 \gamma_B &= \frac{2X_B - 1 + \sqrt{1 - 4KX_B(1 - X_B)/(K + 1)}}{X_B(1 + \sqrt{1 - 4KX_B(1 - X_B)/(K + 1)})}
 \end{aligned}
 \tag{3.108}$$

**Задачи:**

1. Известно, что при понижении температуры на 10% растворимость некоторого газа в жидкости увеличилась в полтора раза. Во сколько раз увеличится растворимость этого газа, если температуру уменьшить на 20%? Молярную теплоту растворения считать постоянной.

Ответ: в 2,5 раза

2. Вещества  $A$  и  $B$  образуют регулярный жидкий раствор при любом составе смеси. В твердом состоянии  $A$  и  $B$  раствора не образуют и при замерзании выпадают в отдельные фазы. Температура замерзания чистого вещества  $A$  равна  $T_A$ , а температура выпадения твердой фазы  $A$  из смеси с равными концентрациями  $A$  и  $B$  равна  $0,8T_A$ . Молярная теплота плавления вещества  $A$  равна  $\Delta H_A$  и она очень слабо зависит от температуры. Определить максимальный тепловой эффект образования регулярного раствора  $\Delta H_{AB}$ .

Ответ:  $\Delta H_{AB} = 0,8(RT_A \ln 2 - \Delta H_A)$

3. Вещества  $A$  и  $B$  образуют жидкий раствор. Предполагая, что концентрация  $B$  много меньше, чем  $A$ , и что отклонение раствора от идеальности вызвано только образованием ассоциатов, которое можно описать квазихимической реакцией  $A + 2B \rightleftharpoons AB_2$ , вывести выражение для коэффициента активности вещества  $B$ . Константа равновесия квазихимической реакции равна  $K$ .

Ответ:  $\gamma = \frac{\sqrt{1 + 8KX_B^0} - 1}{4KX_B^0}$

## ГЛАВА 4. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролитическая диссоциация. Сольватация ионов. Сольватная оболочка. Теория Дебая- Хюккеля. Ионная сила раствора. Энергия сольватации. Формула Борна. Сольватированные электроны. Окислительно – восстановительные реакции. Гальванические элементы. Уравнение Нернста. Стандартные электродные потенциалы. Кислотно-основное равновесие. Ионное произведение воды. Расчет концентрации  $H^+$  в растворах.

### 4.1. Электролитическая диссоциация

При растворении ионных соединений в растворителях с достаточно большой величиной диэлектрической проницаемости происходит разделение заряженных частиц, входящих в состав ионного кристалла или молекулы. Например, растворение в воде соли  $NaCl$  в воде приводит к распаду молекул на  $Na^+$  и  $Cl^-$  по уравнению



В результате в растворе появляются положительные ионы натрия и отрицательные ионы хлора. Растворы таких веществ называются *электролитами*, а явление распада растворяемого вещества на ионы – *электролитической диссоциацией*.

Электролиты подразделяются на сильные и слабые. Сильные электролиты практически полностью распадаются в растворах на отдельные ионы. Так соединение  $NaCl$  может служить примером сильного электролита, а реакцию (4.1) можно считать практически необратимой. Если, однако, только малая доля молекул растворяемого вещества распадается на ионы, то такие электролиты считаются слабыми.

В случае сильных электролитов молекулы растворителя обычно образуют настолько прочные комплексы с ионами, что энергия образования этих комплексов значительно превосходит энергию внутримолекулярного взаимодействия ионов в исходном соединении. *Явление образования комплексов из ионов и молекул растворителя называется сольватацией ионов*. Сильное электрическое поле иона поляризует и выстраивает молекулы растворителя, ближайшие к иону, строго по своему направлению. Получившуюся конструкцию из молекул растворителя называют *сольватной оболочкой* иона.

Для термодинамического описания растворов электролитов требуется знание химических потенциалов компонентов. Ввиду того, что электростатическое взаимодействие ионов друг с другом довольно медленно спадает при увеличении расстояния, то пренебречь этим взаимодействием можно только в случае гораздо более разбавленных растворов, чем в случае неэлектролитов. При концентрациях, для которых такое пренебрежение правомерно, можно сразу записать полученные ранее формулы для химических потенциалов компонентов раствора

$$\begin{aligned} \mu_{i,ион} &= \mu_{i,ион}^* + RT \ln X_{i,ион} \\ \mu_p &= \mu_p^* + RT \ln X_p \approx \mu_p^* + RT \ln \left( 1 - \sum_i X_{i,ион} \right) \end{aligned} \quad (4.2)$$

где  $X_i$  – мольная доля ионов  $i$ -го сорта,  $X_p$  – мольная доля растворителя. Не нарушая единообразия описания, для концентрированных растворов можно записать химические потенциалы растворителя и ионов в растворе через активности в соответствии с уравнением (3.64)

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^*(T) + RT \ln a_i \equiv \mu_i^*(T) + RT \ln \gamma_i X_i \\ \mu_p &= \mu_p^*(T) + RT \ln a_p \equiv \mu_p^*(T) + RT \ln \gamma_p X_p\end{aligned}\quad (4.3)$$

Для достаточно разбавленных растворов зависимость коэффициентов активности от концентраций может быть найдена теоретически. Этому посвящена *теория Дебая – Хюккеля* (1923г.).

#### 4.2. Теория Дебая – Хюккеля.

Суммарный заряд всех ионов равен нулю, поэтому если бы ионы были бы размещены в растворе совершенно хаотично, то среднее поле всех ионов в каждой точке было бы тоже равно нулю. Однако из-за электростатического взаимодействия одноименные ионы отталкиваются, а разноименные притягиваются, поэтому каждый данный ион более плотно окружен ионами другого знака. Вследствие такого перераспределения ионов в растворе энергия Гиббса системы уменьшается. Таким образом, учет влияние электростатического взаимодействия на химические потенциалы ионов сводится к вычислению изменения энергии Гиббса, возникающей благодаря этому взаимодействию.

Обозначим среднюю концентрацию ионов  $i$ -го сорта как  $n_{i0}$ , а заряд ионов обозначим через  $z_i e$  ( $z_i$  – зарядовое число). Выделим в системе некоторый ион сорта  $j$ , и будем считать, что он помещен в начало координат. Из соображений симметрии ясно, что остальные ионы будут распределены относительно выделенного иона в среднем сферически симметрично. Из этих же соображений следует считать, что потенциал создаваемый этим ионом и его окружением в среднем сферически симметричен. Обозначим его как  $\varphi(r)$ . Концентрацию ионов любого сорта на расстоянии  $r$  от выделенного иона можно определить из формулы Больцмана

$$n_i(r) = n_{i0}(r) \exp\left(-\frac{\varphi(r)z_i e}{kT}\right). \quad (4.4)$$

Причем потенциал  $\varphi(r)$  удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\bar{\nabla}_r^2 \varphi(r) = -\frac{\rho(r)}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (4.5)$$

где  $\rho(r)$  – средняя плотность заряда на расстоянии  $r$ . Плотность заряда  $\rho(r)$  получается суммированием величин  $n_i z_i e$  по всем видам ионов

$$\rho(r) = \sum_i n_i z_i e = \sum_i n_{i0} z_i e \exp\left(-\frac{\varphi(r)z_i e}{kT}\right) \quad (4.6)$$

Подставляя (4.6) в (4.5), находим

$$\bar{\nabla}_r^2 \varphi(r) = -\frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0} \sum_i n_{i0} z_i e \exp\left(-\frac{\varphi(r)z_i e}{kT}\right) \quad (4.7)$$

Уравнение (4.7) является замкнутым относительно  $\varphi(r)$ , однако его решение чрезвычайно громоздко. Для упрощения будем считать раствор настолько разбавленным,

чтобы энергия электростатического взаимодействия была много меньше тепловой. В этом случае экспоненту в правой части (4.7) можно разложить в ряд. Ограничиваясь только двумя членами разложения, получаем

$$\bar{\nabla}_r^2 \varphi(r) = -\frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0} \sum_i n_{i0} z_i + \frac{e^2}{\varepsilon \varepsilon_0 kT} \sum_i n_{i0} z_i^2 \quad (4.8)$$

Первая сумма в правой части (4.8) равна нулю вследствие нейтральности раствора. В результате получается уравнение

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right) = \frac{\varphi(r)}{r_0^2} \quad (4.9)$$

где

$$\frac{1}{r_0^2} = \frac{e^2}{\varepsilon \varepsilon_0 kT} \sum_i n_{i0} z_i^2 \quad (4.10)$$

Константу  $r_0$  имеющую размерность длины обычно называют **радиусом ионной атмосферы**.

В химической термодинамике часто используется понятие **ионной силы раствора**. Эта величина обозначается  $I$  и определяется соотношением

$$I = \frac{1}{2} \sum_i n_{i0} z_i^2 \quad (4.11)$$

Тогда радиус ионной атмосферы можно записать так

$$\frac{1}{r_0^2} = \frac{2e^2}{\varepsilon \varepsilon_0 kT} I \quad (4.12)$$

Дифференциальное уравнение (4.9) легко решается. Общее решение имеет вид

$$\varphi(r) = \frac{A_1}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) + \frac{A_2}{r} \exp\left(\frac{r}{r_0}\right) \quad (4.13)$$

где  $A_1$  и  $A_2$  – постоянные интегрирования. Решение с растущей экспонентой физически бессмысленно, поэтому

$$\varphi(r) = \frac{A_1}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) \quad (4.14)$$

Для нахождения величины  $A_1$  разложим  $\varphi(r)$  в ряд при малых  $r$

$$\varphi(r) = \frac{A_1}{r} - \frac{A_1}{r_0} \quad (4.15)$$

Первый член суммы, пропорциональный  $1/r$ , является, очевидно, вкладом в потенциал выделенного иона  $z_j e / (4\pi\epsilon\epsilon_0 r)$ , поэтому постоянная интегрирования  $A_1 = z_j e / (4\pi\epsilon\epsilon_0)$ . Второй член дает потенциал, создаваемый всеми остальными зарядами ионного облака в месте расположения центрального иона

$$\varphi_j = -\frac{z_j e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_0} \quad (4.16)$$

Рассмотрим гипотетический процесс зарядки одного выделенного иона. Пусть в начальный момент он не имеет заряда. Будем переносить на него заряд из бесконечности малыми порциями. По мере увеличения заряда начнет формироваться и углубляться потенциальная яма, в которой находится заряд. Если процесс проводить равновесно при постоянной температуре и давлении, то работа, совершаемая при переносе заряда, будет равна изменению энергии Гиббса системы. По окончании процесса зарядки она окажется равной вкладу в энергию Гиббса энергии электростатического взаимодействия одного выделенного иона с его окружением, которое включает в себя два вклада: взаимодействие с молекулами растворителя и взаимодействие с другими ионами. Считая для упрощения, что ионы являются шариками радиусом  $a$ , найдем изменение энергии Гиббса в расчете на один моль ионов данного сорта, т.е.  $\Delta\mu_j$ .

$$\Delta\mu_j = N_A \int_0^{z_j} \frac{z_j e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left( \frac{1}{a} - \frac{1}{r_0} \right) dz_j = \frac{N_A z_j^2 e^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 a} - \frac{N_A z_j^2 e^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 r_0} \quad (4.17)$$

Здесь  $N_A$  – число Авогадро.

Понятно, что первое слагаемое в формуле (4.17) связано с взаимодействием выделенного иона с молекулами растворителя, а второе характеризует энергию взаимодействия с другими ионами. Поскольку изменение химического потенциала растворенного вещества за счет взаимодействия ионов между собой равно  $RT \ln \gamma$ , то

$$RT \ln \gamma_j = -\frac{N_A z_j^2 e^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 r_0}. \quad (4.18)$$

Подставляя  $r_0$  в формулу (4.18), находим

$$RT \ln \gamma_j = -\frac{\sqrt{2} N_A^{3/2} z_j^2 e^3}{8\pi(\epsilon\epsilon_0)^{3/2} (RT)^{1/2}} \sqrt{I} \equiv A\sqrt{I} \quad (4.19)$$

Здесь  $A$  – коэффициент пропорциональности, независимый от концентрации ионов.

Таким образом, поправка к химическому потенциалу ионов, обусловленная их взаимодействием между собой, пропорциональна квадратному корню из ионной силы раствора. В этом состоит результат теории Дебая-Хюккеля. В частности, если раствор образуют 1,1 электролиты, например,  $NaCl$ , то ионная сила равна концентрации ионов и

$$RT \ln \gamma = A\sqrt{n_0} = \alpha\sqrt{X}. \quad (4.20)$$

Отметим, что уравнение (4.19) хорошо согласуется с экспериментом при значениях ионной силы, меньшей 0,01 моль / л.

### 4.3. Энергия сольватации ионов

Кроме активности молекул растворенного вещества, их химический потенциал определяется вторым параметром  $-\mu^*$ . Очевидно, что эта величина сильно зависит от характера взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами растворителя. В случае ионов (из-за явления сольватации) энергия такого взаимодействия называется **энергией сольватации ионов**. Эта энергия равна работе, которую необходимо совершить при переносе ионов из вакуума в жидкость. Работа идет на перестройку структуры жидкости вследствие ее поляризации при внесении в жидкость заряженных частиц.

Простейшую оценку величины энергии сольватации можно получить, рассматривая ионы как заряженные шарики. Понятно, например, что энергия Гиббса сборки одного моля зарядов, представляющих собой шарики радиуса  $a$ , в диэлектрической среде с проницаемостью  $\varepsilon$  при постоянной температуре и давлении определяется первым слагаемым в формуле (4.17). Вычтя из этой величины работу по зарядению одного моля таких же шариков в вакууме, получим энергию реорганизации среды

$$\Delta G = \Delta\mu^* = \frac{z^2 e^2}{8\pi\varepsilon_0 a} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) N_A \quad (4.21)$$

Такая оценка была проведена М. Борном (1920 г.) и называется в литературе **формулой Борна**. Из формулы (4.21) можно найти энтропию реорганизации среды

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial\Delta G}{\partial T}\right) = \frac{z^2 e^2}{8\pi\varepsilon_0 a} \left(\frac{\partial(1/\varepsilon)}{\partial T}\right)_p N_A \quad (4.22)$$

и тепловой эффект, связанный с реорганизацией среды

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -\frac{z^2 e^2}{8\pi\varepsilon_0 a} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} - \frac{\partial(1/\varepsilon)}{\partial T}\right) N_A \quad (4.23)$$

Формулы (4.21) – (4.23) обычно правильно передают масштаб эффекта сольватации.

Образование устойчивых сольватных оболочек проявляется в существовании **сольватированных электронов**. Облучением светом или радиационным воздействием в среде можно получить свободные электроны, которые спустя короткое время теряют свою большую подвижность и начинают вести себя подобно тяжелым частицам. Этот факт объясняется наличием сольватной оболочки, которую электроны, как и другие заряженные частицы, строят вокруг себя, продвигаясь далее по раствору вместе с ней. О сольватированных электронах можно сказать, что у них сольватная оболочка представлена в «чистом» виде – внутри нее нет никакой тяжелой частицы.

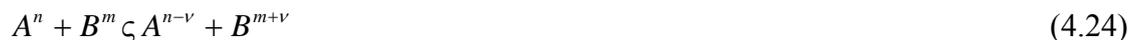
Сольватированные электроны могут образовываться не только под воздействием облучения. Например, некоторые металлы в растворах распадаются на катион и электрон. Хорошо изучены, например, растворы щелочных и щелочноземельных металлов в аммиаке. Известно, что при этом в определенном интервале температур и концентраций

могут возникать две фазы, которые называются «бронзовой» и «голубой». В растворе бронзовая фаза похожа на жидкий металл, в котором имеется некоторое количество аммиака. В голубой фазе атомы металла в основном ионизованы, а «свободные» электроны находятся в сольватированном состоянии.

Далее мы рассмотрим некоторые распространенные реакции в растворах электролитов.

#### 4.4. Окислительно – восстановительные реакции

**Окислением** принято называть химическую реакцию, в результате которой частица лишается части своих электронов. Обратный процесс называется **восстановлением**. Окислительно – восстановительную реакцию в довольно общем виде можно изобразить так



где  $n$  и  $m$  – исходные заряды частиц, а  $\nu$  – число переданных электронов. В этой реакции вещество  $A$  окисляется, восстанавливая вещество  $B$ , и служит восстановителем. Вещество  $B$ , в свою очередь, окисляет и называется окислителем. Значительное количество реакций в растворах относятся к разряду окислительно – восстановительных. Пример:



Ввиду того, что окислительно – восстановительная реакция заключается в передаче электронов от одних частиц к другим, оказывается возможным создание таких условий проведения реакции, когда окислительный и восстановительный процессы пространственно разделены. Передача электронов из одного места в другое осуществляется при этом по какому-либо проводнику. Полученное устройство называют **гальваническим или электрохимическим элементом**. В качестве примера на рис. 4.1 изображен схематически элемент Якоби – Даниэля. Он состоит из цинкового и медного электродов, которые помещены в растворы сульфатов цинка и меди соответственно.

Если какое-либо твердое вещество поместить в растворитель, то всегда в той или иной степени начнется процесс растворения. По достижении некоторой предельной концентрации установится равновесие. При этом число частиц, переходящих из твердого тела в раствор в единицу времени, будет равно числу частиц, выпавших из раствора обратно в твердую фазу. Величина равновесной концентрации зависит от взятых веществ и условий проведения процесса.

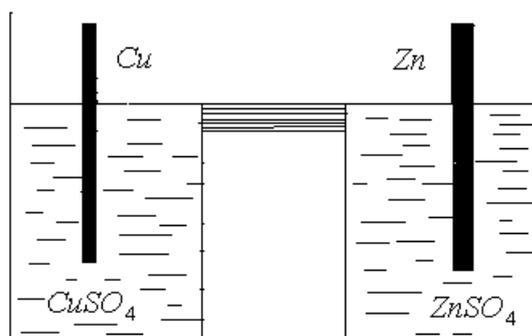


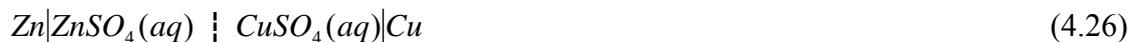
Рис. 4.1. Элемент Якоби – Даниэля

Известно, что при растворении металлов в раствор переходят не атомы, а ионы этого металла. По этой причине металл приобретает избыточный отрицательный заряд. Раствор, соответственно, заряжается положительно. Вследствие своей проводимости весь раствор приобретает единый электрический потенциал, а имеющаяся разность потенциалов сосредоточена в тонком пограничном слое между металлом и раствором. Поверхность металла и окружающий его слой ионов образуют двойной электрический слой, на котором происходит скачок потенциала. При переходе из металла в раствор ион должен совершить работу против сил электрического поля двойного слоя. Очевидно, что напряженность этого поля непосредственно сказывается на величине равновесной концентрации ионов в растворе.

Если погрузить металл в раствор соли, концентрация ионов в котором больше равновесной, то, очевидно, начнется процесс осаждения ионов на металл. В этом случае он получит положительный заряд, а раствор зарядится отрицательно. Двойной электрический слой при этом будут образовывать уже не ионы металла, а их противоионы в растворе.

В элементе Якоби – Даниэля два раствора, благодаря солевому мостику, имеют один и тот же потенциал. Поэтому погруженные в них металлы, вообще говоря, находятся под разными потенциалами. Разность потенциалов между ними зависит от концентрации растворов. Если оба металла соединить проводником, потечет ток, который будет сопровождаться растворением одного металла и осаждением ионов на другом.

Для обозначения электрохимических элементов используется специальная система записи. Элемент Якоби – Даниэля, например, записывается так



Слева пишется электрод, где идет реакция окисления (в данном случае  $Zn$ ), справа электрод с реакцией восстановления. Сплошной вертикальной чертой обозначается граница между металлом и раствором. Пунктирная вертикальная черта – граница между двумя электролитами. Знак  $(aq)$  означает, что раствор водный.

#### 4.5. Химическое равновесие в реакции, протекающей в гальваническом элементе

После замыкания электродов гальванического элемента в нем начнется химическая реакция. Она будет идти до тех пор, пока концентрации реагентов не изменятся так, что скачки электрических потенциалов двойных электрических слоев левой и правой частей гальванического элемента сравняются и система придет в равновесие. Если не замыкать выводы элемента накоротко, а включить навстречу ему другой, регулируемый источник напряжения, то также начнется окислительно-восстановительная реакция. Однако в этом случае равновесные концентрации будут уже другими – такими, что падение потенциала в одном двойном слое будет равно сумме напряжения на источнике и падения потенциала на другом. Медленно изменяя напряжение внешнего источника, можно провести реакцию в квазиравновесных условиях. При таком способе проведения процесса гальванический элемент будет совершать работу против электрических сил внешнего источника.

Обозначим напряжение на внешнем источнике как  $E$ . Тогда при переносе через него заряда  $dq$  будет совершена работа, равная  $Edq$ . Соответственно уравнение Гиббса запишется в виде

$$dG = -SdT + Vdp - Edq - Ad\xi \quad (4.27)$$

где  $A$  – средство окислительно – восстановительной реакции. При  $p = const$  и  $T = const$

$$dG = -Edq - Ad\xi \quad (4.28)$$

Пусть реакция сопровождается переносом  $\nu_0$  электронов, тогда

$$dq = \nu_0 e N_A d\xi$$

и, следовательно

$$dG = -E\nu_0 e N_A d\xi - Ad\xi \quad (4.29)$$

Так как в условиях равновесия  $dG/d\xi = 0$ , то

$$E\nu_0 e N_A + A = 0 \quad (4.30)$$

Это есть условие химического равновесия в окислительно – восстановительной реакции, протекающей в гальваническом элементе. Подставляя выражения для химических потенциалов (4.3) в формулу (4.30), получим

$$\prod_i a_i^{\nu_i} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0 - E\nu_0 F}{RT}\right) \quad (4.31)$$

$$\Delta G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^*$$

Величина  $\Delta G^0$  представляет собой стандартное изменение энергии Гиббса, а  $F = eN_A$  – число Фарадея.

Таким образом, при проведении окислительно – восстановительной реакции в гальваническом элементе равновесные концентрации реагентов зависят от разности потенциалов  $E$ , которую мы задаем между электродами. Если электроды замкнуты накоротко,  $E = 0$ , то равновесные концентрации реагентов будут те же, что и при проведении реакции обычным способом, без пространственного разделения стадий окисления и восстановления.

Введем обозначение

$$E_0 = \frac{\Delta G^0}{\nu_0 F} \quad (4.32)$$

и перепишем формулу (4.31) в виде

$$E = E_0 + \frac{RT}{\nu_0 F} \sum_i \nu_i \ln a_i \quad (4.33)$$

Теперь эту формулу можно трактовать так. Если у нас приготовлен раствор с активностями компонентов  $a_i$ , то Э.Д.С. такого элемента, будет определяться (4.33).

Формула (4.33) носит название *уравнения Нернста* (1888г.). Иногда ее также называют основным уравнением для Э.Д.С. гальванического элемента. Составляющая Э.Д.С.  $E_0$  не зависит от концентрации компонентов в растворе, а зависит только от видов электродов. Эту величину называют *стандартной Э.Д.С. гальванического элемента*.

#### 4.6. Измерение активностей ионов электрохимическим методом

Определить зависимость активности ионов какого-либо сорта от его концентрации можно путем измерения Э.Д.С. элемента, построенного из двух одинаковых электродов, концентрация реагентов в которых различна. Такие элементы называются концентрационными. На одном электроде этого элемента происходит окисление исследуемых ионов, на другом – их восстановление.

Как следует из формулы (4.33), Э.Д.С. концентрационного элемента выражается через активности ионов в левом и правом электродах следующим образом

$$E = \frac{RT}{\nu_0 F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (4.34)$$

Вводя коэффициенты активности ионов в двух растворах -  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , можно привести это выражение к следующему виду

$$E + \frac{RT}{\nu_0 F} \ln X_1 = -\frac{RT}{\nu_0 F} \ln \gamma_1 + \frac{RT}{\nu_0 F} \ln \gamma_2 X_2 \quad (4.35)$$

где  $X_1$  и  $X_2$  - мольные доли ионов в первом и втором растворе. Зафиксировав температуру и  $X_2$ , снимают зависимость  $y(X_1)$

$$y(X_1) = E(X_1) + \frac{RT}{\nu_0 F} \ln X_1 \quad (4.36)$$

В правой части (4.35) от  $X_1$  зависит только  $\ln \gamma_1$ , который по теории Дебая – Хюккеля пропорционален  $\sqrt{X_1}$ . Экстраполируя  $y(X_1)$  по этой зависимости к нулевым концентрациям, можно получить  $y(0)$ . Отметим, что осуществимость такой экстраполяции является одной из важных применений теории Дебая – Хюккеля. При отсутствии теоретической зависимости экстраполяция функции с такой резкой зависимостью при малых концентрациях была бы связана с большой ошибкой. Так как  $\gamma_1(0) = 1$ , то тем самым находится постоянное слагаемое в правой части (4.35)

$$y(0) = \frac{RT}{\nu_0 F} \ln \gamma_2 X_2 \quad (4.37)$$

Теперь все члены в уравнении (4.35) кроме  $\ln \gamma_1$  определены, и функция  $y(X_1)$  для каждой концентрации может быть измерена.

#### 4.7. Электродные потенциалы

Стандартные электродные потенциалы гальванических элементов можно вычислить при низких концентрациях растворов, когда  $\ln \gamma_1 = \alpha \sqrt{X_1}$  и, следовательно

$$E_0 = E + \frac{RT}{\nu_0 F} \sum_i \nu_i (\ln X_1 + \alpha \sqrt{X_i}) \quad (4.38)$$

Учитывая, что Э.Д.С. гальванического элемента представляет собой разность скачков потенциалов на двух электродах, можно положить  $\Delta \varphi$  в каком-либо специально выбранном электроде равным нулю. В качестве этого специально выбранного электрода обычно выбирается водородный электрод. Этот электрод представляет собой платиновую пластинку, погруженную в раствор кислоты. Газообразный водород пропускается в виде пузырьков над этой пластинкой. Молекулы водорода отдают электроны платине и превращаются на поверхности пластинки в ионы.

Относительный электродный потенциал любого электрода можно определить, составляя элемент из этого электрода и водородного электрода и измеряя зависимость его Э.Д.С. от концентрации. Если один из электродов представляет собой металл, погруженный в раствор, который содержит ионы металла с зарядовым числом  $\nu_0$ , то гальванический элемент изображается схематически так



А окислительно – восстановительную реакцию, протекающую в элементе, можно представить в виде



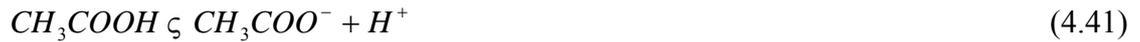
Все электроды можно расположить в ряд по их относительным электродным потенциалам. Ниже в таблице для ряда электродов приведены значения стандартных электродных потенциалов

$E_0(Li)$	$E_0(Mg^{2+})$	$E_0(Zn^{2+})$	$E_0(H^+ H)$	$E_0(Cu^{2+})$	$E_0(Au^{3+})$
3,045	2,37	0,763	0	0,337	1,5

Величина стандартного электродного потенциала характеризует стремление окислительно – восстановительной реакции в гальваническом элементе протекать в направлении восстановления иона. Чем больше  $E_0$ , тем больше тенденция к тому, что окисленная форма присоединит электроны и перейдет в восстановленную форму. И наоборот, чем меньше  $E_0$ , тем больше стремление восстановленной формы отдать электроны и перейти в окисленную форму. Например, активный металл литий имеет довольно большой (по абсолютной величине) отрицательный потенциал и, следовательно, проявляет сильную тенденцию к потере электронов.

#### 4.8. Кислотно – основное равновесие

Если растворить в жидкости какую-нибудь кислоту, например, уксусную, то она продиссоциирует по схеме



Однако протон создает вокруг себя столь сильное поле, что не может существовать в растворе в свободном состоянии. Он притягивается к какой-либо молекуле растворителя, давая протонированную форму этой молекулы. В случае воды протонированной форме соответствует частица  $H_3O^+$ , называемая *ионом гидроксония*. Поэтому реакцию диссоциации (4.41) правильнее написать так



Реакции, подобные приведенной, заключающиеся в переходе протона от одной частицы к другой, называются реакциями кислотно-основного равновесия. *Вещество, отдающее протоны, называется кислотой, принимающее – основанием*. Для написанной выше реакции  $CH_3COOH$  и  $H_3O^+$  - кислоты,  $H_2O$  и  $CH_3COO^-$  - основания. Каждая кислота имеет сопряженное с ней основание, например,  $CH_3COOH$  и  $CH_3COO^-$ ,  $H_3O^+$  и  $H_2O$ .

Если раствор достаточно разбавлен, то равновесие в реакции диссоциации (4.41) может быть охарактеризовано константой диссоциации  $K_n$

$$K_n = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \quad (4.43)$$

Величина константы диссоциации служит мерой силы электролита. Так электролит считают слабым, если  $K_n = 10^{-5} \div 10^{-9}$  (моль/л). Примером такого электролита и может служить уксусная кислота. Если  $K_n < 10^{-9}$  (моль/л) электролит считается очень слабым, примером могут служить фенол, вода. Здесь мы подразумевали, что имеются в виду водные растворы. Природа растворителя, разумеется, сказывается на величине константы диссоциации.

Вода в «воде» тоже диссоциирует, хотя и слабо



Правильнее, конечно, надо учесть образование иона гидроксония



при этом в уравнении (4.45) одна молекула воды выступает в роли кислоты, а другая – в роли основания.

В чистой воде степень диссоциации и концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  настолько малы, что без большой погрешности константу диссоциации можно записать через концентрации

$$K_n = \frac{[OH^-][H^+]}{[H_2O]} \quad (4.46)$$

Концентрацию воды можно считать постоянной, поэтому удобно ввести новую константу  $K_w$ , которую называют ионным произведением воды.

$$K_w = [OH^-][H^+] \quad (4.47)$$

В чистой воде  $[OH^-] = [H^+] = \sqrt{K_w}$ . Известно, что при  $25^\circ C$   $K_w = 10^{-14} (\text{моль} / \text{л})^2$  и  $[OH^-] = [H^+] = 10^{-7} \text{ моль} / \text{л}$ .

Ионное произведение воды, как и всякая константа равновесия, остается постоянным не только в воде, но и в любом водном растворе, в том числе в растворе кислот, дающих избыток  $H^+$  и оснований, дающих избыток  $OH^-$ . В этих случаях будет, как и раньше, справедливо равенство

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} (\text{моль} / \text{л})^2, \quad (4.48)$$

однако  $[OH^-] \neq [H^+]$ .

Раствор называется *нейтральным*, если  $[OH^-] = [H^+]$ , *кислым*, если  $[OH^-] < [H^+]$  и *щелочным* – в обратной ситуации. В случае растворов с большими концентрациями ионов в соотношении (4.48) концентрации нужно заменить на активности. В этой ситуации следует написать

$$a_{H^+} a_{OH^-} = 10^{-14} (\text{моль} / \text{л})^2 \quad (4.49)$$

Концентрация ионов  $H^+$  в растворе, характеризующая его кислотность, может меняться в огромных пределах. Для ее характеристики принято пользоваться величиной  $pH$ , равной взятому с обратным знаком десятичному логарифму концентрации  $H^+$  в молях на литр раствора

$$pH = -\lg[H^+] \quad (4.50)$$

При растворении любой соли в воде кроме равновесия в реакции диссоциации соли  $MX \rightleftharpoons M^+ + X^-$  и диссоциации воды  $H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$  должны установиться равновесия в перекрестных реакциях



Если  $MX$  - соль сильной кислоты и сильного основания, то основание  $MOH$  и кислота  $HX$  практически полностью диссоциированы и  $pH$  раствора остается равны 7. Если  $MX$  - соль сильного основания и слабой кислоты, например  $CH_3COONa$ , то в этом случае  $HX$  слабо диссоциирует и будет уводить  $H^+$  из раствора. Раствор, таким образом, приобретает щелочные свойства. В случае соли сильной кислоты и слабого основания из раствора будут уходить анионы  $OH^-$  и он станет кислым. Такое явление называется *гидролизом*.

#### 4.9. Расчет концентрации $H^+$ в растворах

Проведем расчет концентрации  $H^+$  в смеси одноосновной кислоты  $HA$  и ее полностью диссоциированной соли  $MA$ . Если для приготовления одного литра раствора были взяты  $n_A$  молей кислоты и  $n_S$  молей соли, то в равновесии одновременно будут выполняться следующие соотношения

$$K = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \quad (4.52)$$

$$K_w = [OH^-][H^+]$$

Предполагая, что соль полностью диссоциирована, имеем условие электронейтральности раствора

$$[H^+] + n_S = [A^-] + [OH^-] \quad (4.53)$$

Наконец, последнее условие – это баланс масс по кислотному остатку

$$n_A + n_S = [A^-] + [HA] \quad (4.54)$$

Исключая концентрации  $[HA]$ ,  $[A^-]$  и  $[OH^-]$  из уравнений (4.52) – (4.54), получаем кубическое уравнение для определения концентрации  $H^+$

$$[H^+]^3 + (n_S + K)[H^+]^2 - (n_A K + K_w)[H^+] - K K_w = 0 \quad (4.55)$$

Понятно, что это уравнение может быть решено и проанализировано в общем случае. Однако решение довольно громоздко и мы рассмотрим только некоторые частные случаи:

1. Раствор только чистой соли сравнительно высокой концентрации, т.е.  $n_A = 0$  и  $n_S \gg [H^+], [OH^-]$ . В этом случае из уравнения (4.55) получаем

$$n_S + K = \frac{K K_w}{[H^+]^2} \quad (4.56)$$

или

$$[H^+] = \left( \frac{K K_w}{n_S + K} \right)^{1/2} \quad (4.57)$$

2. Раствор только слабой кислоты, т.е.  $n_S = 0$ . Предполагая также, что выполнено условие  $[H^+]^2 \gg K_w$ , из (4.55) получим квадратное уравнение

$$[H^+]^2 - K(n_A - [H^+]) = 0 \quad (4.58)$$

Решение его дает такую формулу для концентрации

$$[H^+] = \frac{\sqrt{K^2 + 4K n_A} - K}{2} \quad (4.59)$$

3. Раствор с достаточно высокой концентрацией соли, т.е.  $n_s \gg [H^+], [OH^-]$ . В этом случае из уравнения (4.55) получим

$$n_s = \frac{n_A + n_s}{1 + [H^+]/K} \quad (4.60)$$

или

$$[H^+] = K \frac{n_A}{n_s} \quad (4.61)$$

Раствор можно приготовить также из кислоты  $HA$  и хорошо диссоциирующей щелочи  $MOH$ . Если для приготовления одного литра раствора были взяты  $n_A$  молей кислоты  $n_O$  молей щелочи, то в условии равновесия одновременно выполняются следующие уравнения

$$\begin{aligned} K &= \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \\ K_w &= [H^+][OH^-] \\ [H^+] + n_O &= [A^-] + [OH^-] \\ n_A &= [HA] + [A^-] \end{aligned} \quad (4.62)$$

Для определения концентрации  $H^+$  из системы уравнений (4.62) получается кубическое уравнение, аналогичное (4.55)

$$[H^+]^3 + (n_O + K)[H^+]^2 + (n_O K - n_A K - K_w)[H^+] - K K_w = 0 \quad (4.63)$$

Предполагая, например, что концентрация основания в растворе достаточно велика,  $n_O \gg [H^+], [OH^-]$  из уравнения (4.63), получим

$$n_O = \frac{n_A}{1 + [H^+]/K} \quad (4.64)$$

при этом концентрация  $H^+$  равна

$$[H^+] = K \frac{n_A - n_O}{n_O} \quad (4.65)$$

**Задача:**

1. Зная стандартные электродные потенциалы  $E(Cr^{3+}/Cr) = E_1$ ,  $E(Cr^{2+}/Cr) = E_2$ ,  $E(Cu^{2+}/Cu) = E_3$ ,  $E(Cu^+/Cu) = E_4$ , найти константу равновесия следующей окислительно-восстановительной реакции:  $Cr^{3+} + Cu^+ \rightleftharpoons Cr^{2+} + Cu^{2+}$ .

## ГЛАВА 5. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Адсорбция. Изотерма Ленгмюра. Изотерма БЭТ. Типы коллоидно-дисперсных систем. Лиофильные и лиофобные системы. Поверхностное натяжение. Насыщенный раствор. Пересыщение. Зарождение новой фазы. Формула Томсона (Кельвина). Критический радиус. Распределение Френкеля. Амфифилы. Мицеллы. Критическая концентрация мицеллообразования.

### 5.1. Адсорбция

Любые гетерогенные процессы, например, разложение или образование твердого химического соединения, растворение твердых тел, процессы гетерогенного катализа и электрохимические процессы, проходят через поверхности раздела фаз. Состояние вещества у поверхности соприкасающихся фаз отличается от его состояния внутри этих фаз вследствие различия молекулярных полей в разных фазах. Это различие вызывает особые поверхностные явления на границе раздела фаз.

В рассмотренном нами ранее случае гетерогенных равновесий молчаливо предполагалось, что поверхности раздела фаз невелики, так что особенностями свойств вещества у поверхности раздела по сравнению со свойствами самих соприкасающихся фаз большой массы можно было пренебречь. Однако в тех случаях, когда поверхность раздела фаз велика, особенно в случаях высокораздробленных (высокодисперсных) систем, отличиями свойств вещества у поверхности раздела пренебречь уже нельзя, и по мере увеличения поверхности раздела (увеличения степени дисперсности) эти отличия начинают играть в системе определяющую роль. Более подробно дисперсные системы будут рассмотрены позднее, а в этом разделе будут рассмотрены только поверхностные явления, а именно процессы адсорбции.

Рассмотрим поверхность твердого тела на границе с газом. Поверхность твердого вещества притягивает молекулы из соседней газовой фазы. В результате концентрация газа вблизи поверхности становится больше – газ адсорбируется поверхностью твердого тела. Таким образом, **адсорбция представляет собой концентрирование вещества на поверхности раздела фаз**. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется **адсорбентом**, а поглощаемое из газовой фазы вещество называется **адсорбатом**.

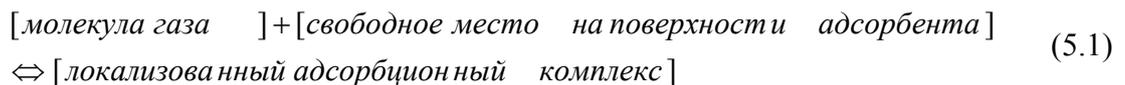
Взаимодействие между молекулами адсорбата и адсорбента может иметь различный характер. Наиболее распространенными являются дисперсионные, ориентационные и индукционные взаимодействия. При адсорбции часто происходит образование водородной связи между молекулами адсорбата и соответствующими группами или ионами на поверхности адсорбента. Так, при адсорбции молекул воды, спиртов, эфиров и т.п. на адсорбенте, поверхность которого покрыта гидроксильными группами, например, на силикагеле (высокополимерной кремнекислоте) происходит образование комплексов с водородной связью. Донорно-акцепторные взаимодействия часто проявляются при адсорбции молекул, обладающих электродонорными или электроакцепторными центрами, на адсорбатах, способных к такому взаимодействию, например, на апротонных кислотных центрах, на полупроводниках соответствующего типа. При этом обычно образуются непрочные комплексы. Наконец, между молекулой адсорбата и поверхностью адсорбента может возникнуть прочная химическая связь с образованием нового поверхностного химического соединения. В этом случае говорят о **хемосорбции**. Примером хемосорбции является адсорбция кислорода поверхностями металлов.

### 5.2. Изотерма адсорбции Ленгмюра

Обычно поверхности активных адсорбентов неоднородны, что сильно затрудняет трактовку явления адсорбции. По этой причине для получения простейших закономерностей обращаются к локально однородным поверхностям.

Число мест на поверхности, где могут разместиться молекулы адсорбата, ограничено. Иными словами, число частиц  $N_a$  в монослое может быть повышено до некоторого предельного значения  $N_s$ , при котором все места, пригодные для адсорбции данного вещества уже заняты. Т. е. мы предполагаем, что молекулы адсорбируются на свободных местах поверхности адсорбента, с которыми они образуют адсорбционный комплекс. Если связь с адсорбентом будет достаточно сильной, то молекула не будет перемещаться свободно вдоль поверхности. В этом случае наблюдается локализованная адсорбция. Если молекулы достаточно свободно перемещаются вдоль поверхности, то адсорбция будет нелокализованной. Перемещение вдоль поверхности всегда предполагает преодоление потенциальных барьеров. Поэтому нелокализованная адсорбция наблюдается при достаточно высоких температурах.

Рассмотрим наиболее простой случай локализованной адсорбции, когда энергия взаимодействия между молекулами адсорбата значительно меньше энергии взаимодействия молекул с поверхностью. Кроме того, будем считать, что молекулы адсорбируются монослоем, предполагая, что монослой будет «экранировать» взаимодействие других молекул с поверхностью. Для вывода уравнения изотермы адсорбции рассмотрим квазихимическую реакцию следующего вида:



Будем рассматривать свободные места на поверхности как «газ» невзаимодействующих частиц, точно так же будем рассматривать адсорбционные комплексы. Химические потенциалы таких «компонент» системы запишем в виде

$$\begin{aligned} \mu_s &= \mu_s^0(T) + RT \ln c_s \\ \mu_k &= \mu_k^0(T) + RT \ln c_k \end{aligned} \quad (5.2)$$

где  $c_s = (N_s - N_a)/V$  и  $c_k = N_a/V$  - концентрации свободных мест и комплексов в монослое. Условие равновесия в реакции (5.1) запишем в виде

$$\mu^0 + RT \ln p + \mu_s^0 + RT \ln c_s = \mu_k^0 + RT \ln c_k \quad (5.3)$$

После подстановок и преобразований, получим

$$\ln \frac{N_a}{p(N_s - N_a)} = \frac{\mu^0 - \mu_k^0 - \mu_s^0}{RT} \quad (5.4)$$

Обозначим через  $\theta$  долю поверхности, занятой молекулами адсорбата,  $\theta = N_a / N_s$ , а правую часть формулы (5.4) (которая есть функция только температуры) обозначим так

$$\frac{\mu^0 - \mu_k^0 - \mu_s^0}{RT} = \ln K(T) \quad (5.5)$$

Тогда долю поверхности, занятой адсорбатом в условиях равновесия можно записать так

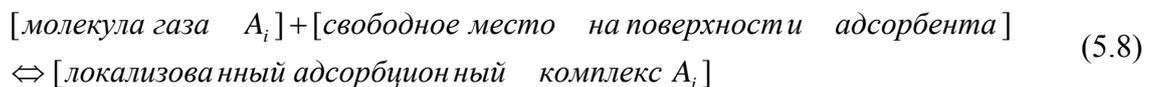
$$K(T) = \frac{\theta}{p(1-\theta)} \quad (5.6)$$

Правда более удобной записью является такая

$$\theta = \frac{K(T)p}{1 + K(T)p} \quad (5.7)$$

Это есть **уравнение адсорбции Ленгмюра (1916 г.)**. Оно показывает, как изменяется степень заполнения поверхности при постоянной температуре в зависимости от давления в системе. Из (5.7) видно, что при малых давлениях степень адсорбции растет линейно с давлением, а при больших давлениях  $\theta \rightarrow 1$ , что говорит о полном заполнении поверхности.

Если адсорбция газов происходит из их смеси, то формула (5.7) легко обобщается. Для этого нужно написать уравнение квазихимической реакции типа (5.1) для каждого сорта молекул  $A_i$



Затем написать условия равновесия для каждой реакции и после простых преобразований можно получить, что доля поверхности  $\theta_i$ , занятая  $i$ -ым адсорбатом равна

$$\theta_i = \frac{K_i(T)p_i}{1 + \sum_i K_i(T)p_i} \quad (5.9)$$

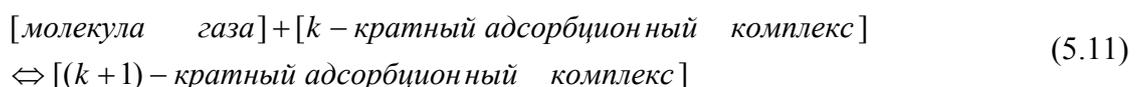
### 5.3. Полимолекулярная адсорбция. Изотерма БЭТ

Часто при физической адсорбции молекулы газа могут адсорбироваться, образуя пленку толщиной в несколько слоев. Это многослойная или полимолекулярная адсорбция.

Простейшее уравнение полимолекулярной адсорбции было выведено, исходя из того, что при адсорбции газа молекулы, попадая на уже занятые места, не покидают их немедленно, но образуют кратные адсорбционные комплексы. Пусть  $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$  – доли поверхности, покрытые единичными, двойными, тройными и т.д. комплексами. Общее число адсорбированных молекул с учетом кратности каждого комплекса равно

$$N_a = N_s(\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots) = N_s \sum_{k=1}^{\infty} k\theta_k \quad (5.10)$$

Уравнение квазихимической реакции образования  $(k+1)$ -кратного комплекса можно написать так



А условия равновесия можно записать по аналогии с уравнением (5.6) в виде

$$K_1 = \frac{\theta_1}{p \left(1 - \sum_k \theta_k\right)} = \frac{\theta_1}{p(1 - \theta_0)}, \quad K_{k+1} = \frac{\theta_{k+1}}{p\theta_k} \quad (k \geq 1) \quad (5.12)$$

где  $(1 - \theta_0)$  – доля свободной поверхности.

Для получения аналитической формулы сделаем упрощающее допущение, что  $K_2 = K_3 = K_4 = \dots = K_k$ . Тогда

$$\theta_{k+1} = (K_2 p)^k \theta_1 \quad (5.13)$$

и ряд (5.10) легко суммируется

$$N_a = N_s \theta_1 \frac{1}{(1 - K_2 p)^2} \quad (5.14)$$

Так же легко суммируется ряд  $\theta_0 = \sum_k \theta_k$

$$\theta_0 = \frac{\theta_1}{1 - K_2 p} \quad (5.15)$$

Выражая из формул (5.12) и (5.15)  $\theta_1$  и подставляя получившееся выражение в (5.14), находим

$$N_a = N_s \frac{K_1 p}{(1 - K_2 p)(1 + K_1 p - K_2 p)} \quad (5.16)$$

Это есть **уравнение полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эмметта, Теллера (1938 г.)**, получившая в литературе краткое название – **изотерма БЭТ**.

Легко видеть, что с ростом давления наступает ситуация, когда  $N_s \rightarrow \infty$ . Это случится тогда, когда  $K_2 p \rightarrow 1$ . Однако, по сути ясно, что такое явление должно иметь место при конденсации насыщенного пара, т.е. при давлении насыщенного пара  $p_0$ . Обозначая  $K_2 = 1/p_0$ , преобразуем (5.16) к окончательному виду

$$N_a = N_s \frac{K_1 p}{(1 - p/p_0)(1 + K_1 p - p/p_0)} \quad (5.17)$$

#### 5.4. Типы дисперсных систем

Существенную роль в химии, природе и технике играют коллоидно-дисперсные системы и связанные с ними явления. Коллоидно-дисперсной (часто ее называют просто дисперсной) называется двух- или многофазная т.е. гетерогенная система, в которой, по крайней мере, одна из фаз (обычно меньшая по количеству) представлена малыми частицами. Такие частицы обладают характерными для данной фазы физико-химическими свойствами и ярко выраженной границей раздела с окружающей средой. Часть системы, состоящая из малых частиц, называется **дисперсной фазой**, а окружающая среда называется **дисперсионной средой**. Рассматриваемый коллоидной химией диапазон

размеров частиц достаточно широк. Самые мелкие (ультрадисперсные) частицы имеют размер порядка нескольких нанометров, а крупные (грубодисперсные) имеют размер порядка миллиметра и даже больше. Размер частиц называют обычно **дисперсностью**.

По агрегатному состоянию различают следующие основные типы коллоидно-дисперсных систем (дисперсная фаза - дисперсионная среда):

**эмульсии** – жидкость в жидкости;

**золи** – твердые частицы в жидкости; при этом золи с частицами меньше микрона называют **коллоидами**, а больше – **суспензиями**; (к золям обычно относят и частицы твердого тела в твердом теле);

**аэрозоли** – частицы конденсированной фазы в газе;

**гели** – структурированные коллоидно-дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой;

**пены** – газовые пузыри в жидкости;

**пористые материалы** – газовые пузыри в твердом теле.

По характеру молекулярных взаимодействий на границе раздела фаз все дисперсные системы могут быть разделены на две большие группы. К первой группе относятся **лиофильные системы**, для которых характерна высокая степень родственности дисперсной фазы и дисперсионной среды и соответственно компенсированность межмолекулярных взаимодействий на границе раздела – «сглаженность» границы. Такие системы могут образовываться самопроизвольно и часто бывают термодинамически стабильны. Ко второй группе относятся **лиофобные системы**, в которых дисперсная фаза и дисперсионная среда заметно отличаются, что приводит к большой поверхностной энергии. Лиофобные системы либо совсем нестабильны, либо метастабильны или кинетически стабильны.

Количественно термодинамические особенности систем с развитой границей учитывают величиной  $\sigma$  – коэффициентом **поверхностного натяжения**, который характеризует поверхностную энергию. При постоянной температуре и постоянном давлении  $\sigma$  определяется соотношением

$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial S} \right)_{p,T} \quad (5.18)$$

т.е. это энергия Гиббса, приходящаяся на единицу площади межфазной границы.

Поверхностная энергия обычно, на несколько порядков меньше энергий химических и фазовых превращений. Тем не менее, в ряде случаев ее роль бывает очень существенна, например, в капиллярных явлениях. Поверхностная энергия играет существенную роль в зарождении новой фазы.

### 5.5. Зарождение новой фазы в пересыщенном растворе

Если поместить твердое тело, то начнется растворение молекул, и этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока в системе не установится равновесие, т.е. количество молекул, растворяющихся в единицу времени, сравняется с количеством молекул, осаждающихся на поверхности тела в единицу времени. Это условие фазового равновесия описывается равенством химических потенциалов молекул в твердой и жидкой фазе

$$\mu_{me}(T) = \mu^*(T) + RT \ln X_0 \quad (5.19)$$

Раствор, для которого имеет место подобное фазовое равновесие, называется **насыщенным раствором**. Состояние этого раствора при определенной температуре характеризуется определенной концентрацией  $X_0$  (мольной долей) или  $c_0$  (мольно-

объемной концентрацией), которая является *концентрацией насыщения*. Обычно с повышением температуры концентрация насыщения увеличивается.

Если теперь твердое тело убрать, то система будет представлять собой чистый насыщенный раствор. Далее, если температуру раствора понизить, то получится уже *пересыщенный раствор*, в котором концентрация растворенных молекул превышает концентрацию насыщения. Пересыщенный раствор можно создать и другим способом, например, проведением химической реакции. В пересыщенном растворе возможно появление зародышей новой фазы.

Предположим, что в пересыщенном растворе с концентрацией  $X$  (или  $c$ ) зародилась частица твердой фазы. Эту частицу для упрощения будем рассматривать как шарик радиуса  $r$ . Как известно, искривленная сферическая поверхность создает дополнительное давление  $\Delta p = 2\sigma / r$  (формула Лапласа), поэтому давление внутри частицы будет больше на эту величину. Условие фазового равновесия между молекулами в растворе и внутри частицы запишется в виде

$$\mu_{me}(T, p + 2\sigma / r^*) = \mu^*(T, p) + RT \ln X \quad (5.20)$$

где  $p$  – внешнее давление, а  $r^*$  – радиус шарика, для которого такое равновесие возможно. Принимая во внимание, что химический потенциал слабо зависит от давления, разложим левую часть (5.20) в ряд и ограничимся первыми двумя слагаемыми. Получим

$$\mu_{me}(T, p + 2\sigma / r^*) = \mu_{me}(T, p) + \frac{\partial \mu}{\partial p} \frac{2\sigma}{r^*} \quad (5.21)$$

С учетом равенства (5.19) соотношение (5.20) преобразуется к виду

$$\frac{\partial \mu}{\partial p} \frac{2\sigma}{r^*} = RT \ln \frac{X}{X_0} \quad (5.22)$$

Поскольку  $\partial \mu / \partial p$  равно  $\mathcal{V}$  – молярному объему, а  $X / X_0 = c / c_0$ , то формулу (5.22) обычно записывают в виде

$$c = c_0 \exp\left(\frac{2\sigma \mathcal{V}}{r^* RT}\right) \quad (5.23)$$

Формула (5.23) обычно называется в литературе *формулой Томсона (Кельвина) (1871 г.)*. (Иногда ее называют формулой Гиббса-Фрейндлиха-Оствальда). Радиус частиц  $r^*$ , для которых при заданном пересыщении фазовое равновесие возможно, называется *критическим радиусом*. Нетрудно, однако, убедиться, что такое равновесие не является устойчивым. Действительно, если  $r < r^*$ , то, как видно из (5.20) химический потенциал молекул в частице окажется больше, чем в растворе и такие частицы будут растворяться. Если напротив,  $r > r^*$ , то химический потенциал молекул в частице будет меньше, чем в растворе. Начнется осаждение молекул из раствора на частицу и рост новой фазы.

## 5.6. Распределение Френкеля

Рассмотрим бинарный раствор, первоначально содержащий  $N_s$  молей растворителя и  $N_l$  молей растворенного вещества в виде мономеров. При определенных условиях в этом растворе возникает коллоидно-дисперсная фаза. Предположим, что в

растворе возникло  $N_{pn}$  – молей коллоидных частиц, состоящих из  $n$  молекул, и осталось  $N$  молей мономеров растворенного вещества. Сохранение количества молекул растворенного вещества приводит к равенству

$$N + \sum_n nN_{pn} = N_t \quad (5.24)$$

Выпишем химические потенциалы компонентов в разбавленном растворе. Химический потенциал мономеров имеет вид

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln \frac{N}{N_s} \quad (5.25)$$

Химический потенциал коллоидных частиц, состоящих из  $n$  молекул, записывается совершенно аналогично

$$\mu_{pn} = \mu_{pn}^* + RT \ln \frac{N_{pn}}{N_s} \quad (5.26)$$

Здесь, как и принято  $\mu_{pn}^*$  – независящая от концентрации часть химического потенциала. Химический потенциал растворителя запишем, предварительно разложив по малому параметру логарифмический член

$$\mu_s = \mu_{so} - RT \frac{N + \sum_n N_{pn}}{N_s} \quad (5.27)$$

Здесь  $\mu_{so}$  – химический потенциал чистого растворителя.

Энергия Гиббса системы, состоящей из растворителя, растворенного вещества в виде мономеров и коллоидных частиц имеет вид

$$G = N_s \mu_{so} - RT \left( N + \sum_n N_{pn} \right) + N \left( \mu_1^* + RT \ln \frac{N}{N_s} \right) + \sum_n N_{pn} \left( \mu_{pn}^* + RT \ln \frac{N_{pn}}{N_s} \right) \quad (5.28)$$

Определим минимум функции  $G$  при выполнении условия (5.24). Для этого применим метод неопределенных множителей Лагранжа. Сконструируем функционал вида

$$\Phi = G - \lambda \left( N + \sum_n nN_{pn} \right) \quad (5.29)$$

где  $\lambda$  – неопределенный множитель Лагранжа. Экстремумы этого функционала будут совпадать с экстремумами энергии Гиббса при условии сохранения числа частиц. Условие  $\partial\Phi / \partial N = 0$  дает

$$\lambda = \mu_1 = \mu_1^* + RT \ln \frac{N}{N_s} \quad (5.30)$$

Условие  $\partial\Phi / \partial N_{pn} = 0$  приводит к такому результату

$$\lambda n = \mu_{pn} = \mu_{pn}^* + RT \ln \frac{N_{pn}}{N_s} \quad (5.31)$$

Соотношение (5.31) дает распределение коллоидных частиц по количеству молекул в них (распределение по размерам)

$$N_{pn} = N_s \left( \frac{N}{N_s} \right)^n \exp \left( \frac{\mu_1^* n - \mu_{pn}^*}{RT} \right) \quad (5.32)$$

Формулу (5.15) можно переписать в более наглядном виде с использованием концентрации насыщенного раствора. Выражая  $\mu_1^*$  через химический потенциал молекул в твердом теле и насыщенную концентрацию по формуле (5.19), получим

$$N_{pn} = N_s \left( \frac{N}{N_0} \right)^n \exp \left( \frac{\mu^* n - \mu_{pn}^*}{RT} \right) = N_s \left( \frac{X}{X_0} \right)^n \exp \left( \frac{\mu^* n - \mu_{pn}^*}{RT} \right) \quad (5.33)$$

Формулу (5.33) будем называть **распределением Френкеля (1945 г.)** для коллоидных частиц по размерам.

Общее количество молекул в коллоидных частицах можно найти по формуле

$$\sum_n n N_{pn} = N_s \left( \frac{N}{N_0} \right)^n \exp \left( \frac{\mu^* n - \mu_{pn}^*}{RT} \right) \equiv N_s \varphi(N / N_0) \quad (5.34)$$

Явный вид функции  $\varphi(N / N_0)$  можно найти, если известен явный вид химического потенциала коллоидных частиц. Подставляя (5.34) в (5.24), получим уравнение, определяющее концентрацию мономеров в условиях равновесия

$$N + N_s \varphi(N / N_0) = N_t \quad (5.35)$$

Разрешая уравнение (5.18) (при условии знания явного вида функции  $\varphi(N / N_0)$ ) относительно  $N$ , можно найти концентрацию мономеров в условиях равновесия. Можно только отметить, что построенная теория имеет смысл только при условии  $N < N_0$ .

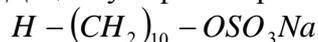
Методами статистической физики Френкелем был рассчитан химический потенциал коллоидных частиц для случая  $n \gg 1$

$$\mu_{pn} = RT \ln \frac{N_s}{Va(RT)^3} + RT\mu^* + \alpha S n^{2/3} - 4RT \ln n \quad (5.36)$$

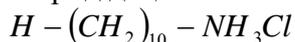
## 5.7. Мицеллярные растворы

Рассмотрим водные растворы органических веществ, молекулы которых, грубо говоря, имеют вид гибкого стержня, на одном конце которого расположена полярная группа (в воде она может как диссоциировать, так и не диссоциировать, в зависимости от конкретной структуры полярной головки), а большая часть стержня представляет собой гибкую гидрофобную углеводородную цепь. Такие вещества называются **амфифилами**. (Амфифильные вещества в литературе называют также дифильными). В качестве примера приведем структурные и химические формулы некоторых амфифилов:

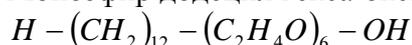
Децилсульфат натрия



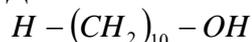
Хлорид дециламмония



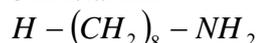
Моноэфир додецил гекса-оксиэтиленгликоля



Деканол



Октиламин



Вообще амфифильные вещества разделяют на две группы. К первой относят амфифилы плохо растворимые в воде при низких температурах (дипольные моменты их полярных головок малы, а углеводородные хвосты достаточно длинные). При низких температурах молекулам этих веществ выгодно объединяться вместе. При этом образуются жидкие кристаллы – нематические жидкие кристаллы.

Ко второй группе относят амфифилы с коротким углеводородным хвостом и полярной группой с большим дипольным моментом. Такие амфифилы хорошо растворимы в воде, их называют поверхностно-активными веществами (ПАВ). При повышении концентрации хорошо растворяющегося амфифила выше некоторого критического значения, наряду с хаотическим распределением начинают появляться сгустки амфифила – **мицеллы**. В простейших случаях мицеллы имеют шарообразную форму или форму круглого цилиндра. В мицелле углеводородные хвосты обращены к центру сферической и к оси цилиндрической мицеллы и образуют «органическую» жидкость, а полярные головки молекул амфифила обращены к воде (рис. 5.1)

С повышением концентрации растворенного амфифила, если она выше критической, растет число мицелл, а количество растворенного в виде отдельных молекул амфифила меняется слабо. Критическая концентрация носит название **критической концентрации мицеллообразования (ККМ)**.

При дальнейшем увеличении концентрации амфифила в растворе, сопровождающемся ростом концентрации мицелл, жидкость, состоящая из цилиндрических мицелл, может перейти в жидкокристаллическое нематическое состояние, в котором оси цилиндрических мицелл окажутся приблизительно параллельными одному направлению. При дальнейшем росте концентрации мицелл может возникнуть кристаллизация мицеллярной жидкости, в результате чего цилиндрические мицеллы окажутся упакованными в двумерную решетку бесконечно длинных стержней – мицелл с гексагональной плотной упаковкой, а мицеллярная жидкость из шарообразных мицелл может сконденсироваться, образуя плотную гранцентрированную кубическую решетку.

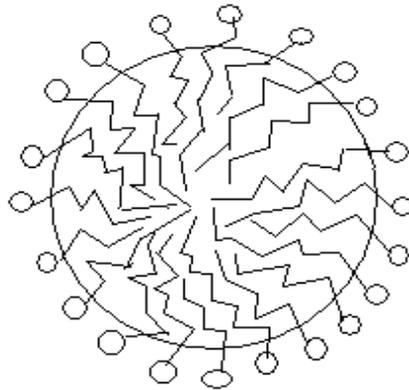


Рис. 5.1. «Мгновенный снимок» сферической мицеллы (очерчено углеводородное ядро)

Таким образом, само явление образования мицелл в растворе амфифила в воде приводит к появлению целого ряда мезофаз, отличающихся структурой упаковки молекул амфифила.

Вычислим критическую концентрацию мицеллообразования в квазихимической модели. Аналогичный подход уже применялся нами при описании ассоциативных растворов. Для упрощения будем предполагать, что образуются мицеллы только одного вида, т.е. число агрегации постоянно и равно  $n$ . В действительности числа агрегации возрастают с увеличением концентрации поверхностно-активного вещества, однако в широком интервале, прилегающем к ККМ, эта зависимость незначительна. Условие квазихимического равновесия можно записать в виде

$$c_M = K_c c_1^n \quad (5.37)$$

В этом соотношении  $c_M$  концентрация мицелл,  $c_1$  концентрация поверхностно-активных мономеров, из которых мицелла построена,  $K_c$  - константа квазихимического равновесия. Обозначим через  $c$  полную концентрацию ПАВ, тогда

$$c = c_1 + n c_M \quad (5.38)$$

Вводя степень мицеллизации

$$\alpha = \frac{n c_M}{c}, \quad (5.39)$$

перепишем формулу (5.37) в виде

$$\alpha(1 - \alpha)^{-n} = K_c n c^{n-1} \quad (5.40)$$

Уравнение (5.40) неявно определяет зависимость степени мицеллизации от концентрации ПАВ в растворе. Обратная зависимость  $c(\alpha)$  определяется в явном виде

$$c = (K_c n)^{\frac{1}{n-1}} \alpha^{\frac{1}{n-1}} (1 - \alpha)^{\frac{n}{n-1}} \quad (5.41)$$

На рис. 5.2. изображена зависимость  $\alpha(c)$ . Эта зависимость имеет S – образный характер с точкой перегиба. Точка перегиба определяется из условия  $\partial^2 \alpha / \partial c^2 = 0$

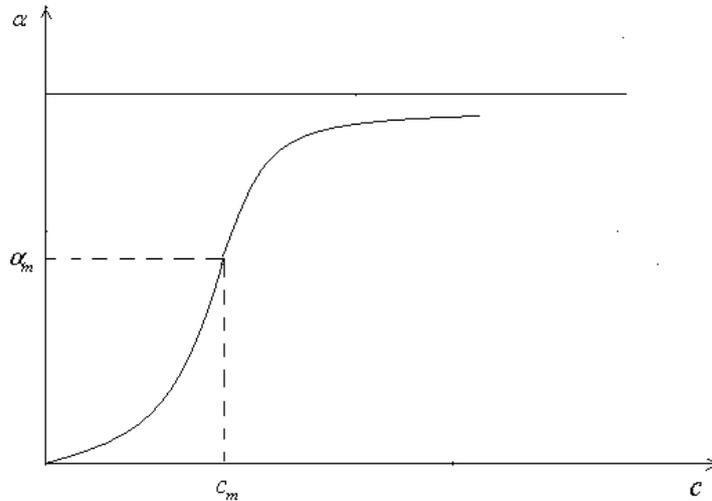


Рис. 5.2. Зависимость степени мицеллизации от полной концентрации ПАВ

В точке перегиба степень мицеллизации равна

$$\alpha_m = \frac{\sqrt{n/2} - 1}{n - 1} \quad (5.42)$$

Поскольку точка перегиба отвечает наибольшей скорости возрастания степени мицеллизации с ростом концентрации ПАВ, соответствующую ей концентрацию  $c_m = c(\alpha_m)$  разумно принять за критическую концентрацию мицеллообразования. Подставляя (5.42) в (5.41), находим

$$c_m = \left( \frac{\sqrt{n/2} - 1}{(n - \sqrt{n/2}) n K_c} \right)^{\frac{1}{n-1}} \frac{n - 1}{n - \sqrt{n/2}} \quad (5.43)$$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Толкачев В.А., Большаков Б.В. Химическая термодинамика. Учебное пособие. Новосибирск, 1993.
2. Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. школа, 1991.
3. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш. школа, 1974.
4. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск. Наука, 1966.
5. Веденов А.А. Физика растворов. М.: Наука, 1984.
6. Бажин Н.М., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. М.: Химия, 2001
7. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. С.-П.: Химия, 1992

ПРЕДИСЛОВИЕ

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.5. Основные понятия химической термодинамики

1.6. Описание систем с переменным числом частиц. Химический потенциал

1.7. Общее условие химического равновесия

1.8. Тепловой эффект химических реакций

ГЛАВА 2. ТЕРМОДИНАМИКА ГАЗОВЫХ СИСТЕМ

2.6. Закон действия масс

2.7. Применение закона действия масс для определения равновесного состава

2.8. Гетерогенные химические равновесия

2.9. Реальные газы. Летучесть

2.10. Химическое равновесие в реальных газах

Задачи

ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

3.8. Общие сведения о растворах. Классификация.

3.9. Модель регулярного раствора

3.10. Идеальные растворы

3.11. Разбавленные растворы

3.12. Свойства разбавленных растворов

3.13. Реальные растворы. Активность

3.14. Ассоциированные растворы

Задачи

ГЛАВА 4. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

4.1. Электролитическая диссоциация

4.2. Теория Дебая – Хюккеля.

4.3. Энергия сольватации ионов

4.4. Окислительно – восстановительные реакции

4.5. Химическое равновесие в реакции, протекающей в гальваническом элементе

4.6. Измерение активностей ионов электрохимическим методом

4.7. Электродные потенциалы

4.8. Кислотно – основное равновесие

4.9. Расчет концентрации  $H^+$  в растворах

Задача

ГЛАВА 5. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

5.1. Адсорбция

5.2. Изотерма адсорбции Ленгмюра

5.3. Полимолекулярная адсорбция. Изотерма БЭТ

5.4. Типы дисперсных систем

5.5. Зарождение новой фазы в пересыщенном растворе

5.6. Распределение Френкеля

5.7. Мицеллярные растворы

ЛИТЕРАТУРА

Учебное издание

**Пуртов Петр Александрович**

## **ЛЕКЦИИ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

Редактор

Подписано в печать  
Формат 60880 1/16. Офсетная печать  
Уч.-изд. л. 6.25. Усл. печ. л. 5,8. Тираж 50 экз.  
Заказ №

Редакционно-издательский центр НГУ  
630090, Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2.