

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Физический факультет

А. А. Онищук

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Часть II

Термодинамика многокомпонентных систем

Учебное пособие

Новосибирск
2015

УДК 544.3
ББК Г24.5
О-58

Рецензент
д-р. физ.-мат. наук, проф. С. А. Дзюба

Издание подготовлено в рамках реализации *Программы развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет»* на 2009–2018 годы.

Онищук, А. А.

О-58

Химическая термодинамика : учеб. пособие / А. А. Онищук; Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск : РИЦ НГУ, 2015. – Ч. II. Термодинамика многокомпонентных систем. – 100 с.

ISBN 978–5–4437–0427–2

Настоящее учебное пособие представляет собой вторую часть курса химической термодинамики, читаемого студентам 3-го курса физического факультета Новосибирского государственного университета. В пособии рассмотрены следующие разделы: теория растворов, химическое равновесие, фазовые равновесия и адсорбции. Пособие предназначено для студентов ФФ НГУ.

УДК 544.3
ББК Г24.5

ISBN 978–5–4437–0427–2

© Новосибирский государственный университет, 2015
© Онищук А. А., 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Термодинамика растворов	8
1.1. Основные определения.....	8
1.2. Растворы газов в жидкостях.....	9
1.3. Первый закон Рауля.....	11
1.4. Идеальные растворы.....	12
1.5. Химический потенциал реального раствора.....	15
1.6. Теория слабых растворов.....	17
1.7. Коллигативные свойства растворов.....	18
1.7.1. Понижение температуры замерзания растворов.....	19
1.7.2. Повышение температуры кипения растворов.....	21
1.7.3. Осмотическое давление.....	22
1.7.4. Описание коллигативных свойств с помощью теории слабых растворов.....	25
1.8. Бинарные растворы жидких летучих веществ.....	29
1.8.1. Давление пара над жидкой смесью.....	30
1.8.2. Азеотропные растворы.....	37
1.8.3. Ограниченно смешивающиеся жидкости.....	40
1.9. Растворы электролитов.....	42
1.9.1. Активность и коэффициент активности сильных электролитов.....	44
1.9.2. Теория сильных электролитов Дебая – Хюккеля....	46
1.9.3. Коэффициент активности в теории сильных электролитов.....	49
Глава 2. Термодинамика химического равновесия	53
2.1. Основы химической кинетики.....	53
2.2. Условия химического равновесия.....	56
2.3. Закон действующих масс.....	57
2.4. Энергия Гиббса реакции.....	59
2.5. Тепловой эффект реакции. Зависимость константы равновесия от температуры.....	61
2.6. Гетерогенные химические равновесия.....	62
Глава 3. Теория фазового равновесия	65
3.1. Основные определения.....	66
3.2. Правило фаз Гиббса.....	68
3.3. Однокомпонентные системы.....	71
3.3.1. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.....	73
3.3.2. Диаграмма состояния воды.....	76

3.3.3. Диаграмма состояния серы.....	77
3.4. Двухкомпонентные системы с одной фазой переменного состава.....	80
Глава 4. Адсорбция	84
4.1. Типы адсорбционных взаимодействий.....	85
4.2. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.....	86
4.2.1. Неконкурентная недиссоциативная адсорбция.....	87
4.2.2. Конкурентная недиссоциативная адсорбция.....	90
4.2.3. Диссоциативная адсорбция.....	92
4.3. Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции паров Брунауэра, Эмметта и Теллера (уравнение БЭТ)....	93
Список литературы	99

ВВЕДЕНИЕ

Центральными разделами химической термодинамики являются «Учение о растворах», «Химическое равновесие» и «Наука о фазовых равновесиях», нашедшие отражение в данной части курса «Химическая термодинамика». Учение о растворах рассматривает природу растворов, их внутреннюю структуру, важнейшие свойства, зависимость последних от концентрации и химической природы компонентов, входящих в состав растворов, а также вопросы растворимости. Начало систематическим исследованиям растворов положили работы Р. А. Реомюра (1683–1757) с водно-спиртовыми растворами и Г. Бургаве (1668–1738) с растворами неорганических солей. Основа теории растворов была заложена исследованиями М. В. Ломоносова. В ходе этих исследований был открыт закон сохранения вещества, развиты атомистические представления. Изучая растворы, М. В. Ломоносов установил, что температура замерзания раствора ниже температуры замерзания чистого растворителя, и, что повышение концентрации раствора вызывает понижение температуры его замерзания. Исследования М. В. Ломоносовым растворов отразились на развитии производства цветных стекол, фарфора, красок в России.

Физическая теория растворов достигла больших успехов в конце XIX в. В 1882–1887 гг. Ф. М. Рауль (1830–1901) открыл *закон упругости пара растворов* и *закон криоскопии* (известные сейчас соответственно как 1-й и 2-й законы Рауля). В 1888 г. Э. Бекманом (1853–1923) был разработан криоскопический метод определения молекулярной массы веществ. В 1886–1887 гг. Я. Г. Вант-Гоффом были получены фундаментальные результаты по исследованию осмоса. Большое влияние на развитие химической термодинамики имело создание Д. И. Менделеевым (1834—1907) сольватной теории растворов.

В конце XIX столетия С. А. Аррениусом (1887) в результате изучения растворов электролитов была сформулирована теория электролитической диссоциации, которая получила дальнейшее развитие в трудах П. Дебая и Э. Хюккеля в 20-х гг. н. в. Они разработали основы сильных электролитов. Изучение взаимодействия ионов с растворителями и двойного электрического слоя позволило более глубоко понять природу электродных процессов, что имело большое значение для получения химических источников тока и процессов электролиза.

Вторая половина XIX и начало XX столетия ознаменовались большими успехами в естествознании, в частности в физике, что в свою очередь

сказалось на развитии химической термодинамики. В этот период были разработаны начала учения о скорости химических реакций и учение о равновесиях в химических системах. В этих исследованиях большую роль сыграли и работы русских ученых. Н. Н. Бекетов (1826–1911) на основании большого экспериментального материала установил зависимость направления химического процесса от концентрации реагирующих веществ, что впоследствии было выражено как закон действия масс. В результате систематических исследований скоростей химических реакций Я. Г. Вант-Гофф создал термодинамическую теорию химического равновесия и, в частности, получил математическое выражение для кинетических закономерностей. С. А. Аррениус установил характер зависимости химических реакций от температуры. К. Гульдберг и П. Вааге в Норвегии (1864–1867), Дж. У. Гиббс в США (1873–1878) развили термодинамическое учение о химическом равновесии. В 1884 г. во Франции А. Л. Ле Шателье открыл общий принцип смещения равновесия при изменении внешних условий. Достигнутые в области химической термодинамики успехи уже в начале XX в. позволили на научной основе оптимизировать многие химические производства, повысить выход полезного продукта, уменьшить расход более дорогих реагентов, осуществить выбор температурных режимов на различных стадиях технологического процесса и т. д.

Особую роль в химической термодинамике сыграло развитие учения о поверхностных явлениях. В ходе исследования поверхностных явлений были изучены разнообразные свойства поверхностных слоев твердых тел и жидкостей (границы раздела между фазами), а также одно из основных изучаемых явлений в поверхностных слоях – *адсорбция*. В частности, Гиббс теоретически установил зависимость между адсорбцией и поверхностным натяжением. Г. Фрейндлих и И. Лэнгмюр установили связь между величиной адсорбции и равновесной концентрацией адсорбирующегося вещества. Во второй половине XX в. исследования поверхностных свойств расширились до наноразмерной области. Интерес к этой области связан как с принципиально новыми фундаментальными научными проблемами и физическими явлениями, так и с перспективами создания на основе уже открытых явлений совершенно новых устройств и систем с широкими функциональными возможностями для опто- и нанoeлектроники, измерительной техники, информационных технологий нового поколения, средств связи и пр. Исследования поверхностных свойств наносистем позволили добиться значительных успехов в области нанокатализа, газовых сенсоров, высокотемпературных сверхпроводников, углеродных нанотрубок, флотации, растворимости наночастиц. Достигнут прогресс в области новых материалов: нанокompозитов, нанокерамики, нанопористых материалов. В нашей стране всестороннее изучение

ультрадисперсных сред, в том числе ультрадисперсных порошков, коллоидов, аэрозолей, пленок, кластеров и других наноразмерных объектов, ведется давно и научный задел весьма солиден. Наши успехи в этой области нашли отражение в присуждении Ж. И. Алферову в 2000 г. Нобелевской премии за работы в области полупроводниковых гетероструктур.

ГЛАВА 1

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

1.1. Основные определения

Растворами называются фазы, состав которых можно изменять непрерывно (в известных пределах), т. е. фазы переменного состава. Таким образом, растворы – это однородные смеси двух или более веществ. Простейшие составные части раствора, которые могут быть выделены в чистом виде и смешением которых можно получить растворы любого возможного состава, будем называть компонентами раствора. В растворе обычно различают растворитель и растворенное вещество. 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, как правило, считают жидкость. Принято растворитель обозначать буквой *A* или цифрой 1, а растворенные вещества – буквами *B, C, ...* или цифрами 2, 3, ... и т. д.

Рассмотрим некоторые употребительные способы измерения концентрации растворов.

1. Количества *веществ относятся к известному количеству раствора.*

1. Концентрация *молекул* n_i – число молекул компонента i в единице объема раствора

$$n_i = \frac{N_i}{V},$$

где N_i – число молекул компонента i , V – объем раствора. Обычно используют единицы концентрации см^{-3} и м^{-3} .

2. Весовая *доля* W_i – масса компонента i в единице массы раствора

$$W_i = \frac{\omega_i}{\sum \omega_i},$$

где $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots, \omega_i$ – массы компонентов.

3. Мольная *доля* x_i – число молей компонента i в одном моле раствора

$$x_i = \frac{\nu_i}{\sum \nu_i},$$

где $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots, \nu_i$ – числа молей компонентов. Мольные доли наиболее удобны при термодинамическом изучении растворов.

4. Объемная *доля* φ_i – объем чистого компонента, приходящийся на единицу объема раствора

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V},$$

где V_i – парциальный объем данного компонента.

5. Мольно-объемная концентрация (мольность) c_i – число молей компонента i в единице объема раствора

$$c_i = \frac{V_i}{V}.$$

В случае, когда единицей объема раствора является литр, мольно-объемную концентрацию называют *молярностью*. Это выражение концентрации широко применяется в аналитической химии.

II. *Количества веществ относятся к известному количеству растворителя.*

1. Мольное отношение r_i – число молей компонента на один моль другого компонента, обычно растворителя

$$r_i = \frac{v_i}{v_1}.$$

2. Мольно-весовое отношение – число молей компонента, приходящееся на известное весовое количество другого компонента, обычно растворителя. Мольно-весовое отношение, выраженное числом молей компонента в 1000 г растворителя, называется *моляльностью* m_i (или моляльной концентрацией)

$$m_i = \frac{v_i \cdot 1000}{\omega_1} = \frac{v_i \cdot 1000}{v_1 M_1},$$

где ω_1 (г) – масса растворителя, M_1 – молекулярный вес растворителя.

1.2. Растворы газов в жидкостях

Рассмотрим равновесную двухфазную систему – нелетучая жидкость и газ. Обозначим индексом A основной компонент жидкости (растворитель), а индексом B – основной компонент газа. Поскольку жидкость нелетучая, будем считать, что в газе присутствует в основном компонент B , концентрация компонента A в газе пренебрежимо мала. В жидкости присутствуют, как растворитель (компонент A), так и растворенное вещество (компонент B). Поскольку в системе установилось равновесие, концентрация растворенного в жидкости компонента B достигла максимума. Такую концентрацию принято называть растворимостью. Растворимость газов в жидкостях изменяется в широких пределах в зависимости от давления, температуры и свойств газа и растворителя.

Зависимость растворимости газа от его давления описывается законом Генри, который мы далее сформулируем. Для этого мы проведем оценки растворимости газа в жидкости и попытаемся определить вид зависимости растворимости от парциального давления газа и температуры. Оценки будем проводить в рамках молекулярно-кинетической теории и классической теории фазового равновесия. В классической теории фазового равновесия предполагается однородность фаз вплоть до самой границы раздела между фазами, т. е. все свойства фаз имеют одни и те же значения в любой точке, в том числе вблизи поверхности раздела. В частности, концентрацию растворенного вещества вблизи поверхности будем считать равной таковой в глубине жидкой фазы. Равновесие между газовой и жидкой фазами подразумевает равенство скорости конденсации компонента B из газа на поверхность и скорости его испарения в газовую фазу. Обозначим J_+ – число молекул компонента B , приходящих в единицу времени на единичную поверхность из газовой фазы, а J_- – число молекул компонента B , испаряющихся в единицу времени с единичной поверхности в газовую фазу. Тогда, как следует из молекулярно-кинетической теории (см. часть 1, уравнение (57)):

$$J_+ = \frac{nV}{4} \varepsilon = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \varepsilon = \frac{P}{\sqrt{2\pi m kT}} \varepsilon, \quad (1)$$

где n и P – концентрация и давление компонента B в газовой фазе соответственно, v – средняя арифметическая скорость молекул в газе, k – постоянная Больцмана, m – масса молекулы компонента B , T – температура, ε – вероятность «прилипания» при ударе молекулы о поверхность. Скорость испарения можно оценить следующим образом:

$$J_- = \varphi n_S, \quad (2)$$

где φ – вероятность в единицу времени испариться молекуле компонента B с поверхности в газовую фазу, n_S – поверхностная плотность молекул B (см^{-2}). В приближении слабого раствора поверхностную плотность можно выразить следующим образом:

$$n_S = n_0 x_B \approx n_0 \frac{n_B}{n_A}, \quad (3)$$

где n_0 – общая поверхностная плотность молекул (для молекул размером близких к молекуле воды $n_0 \approx 10^{15} \text{ см}^{-2}$), x_B – мольная доля компонента B на поверхности, n_B и n_A – счетные концентрации компонентов B и A в жидкости соответственно (здесь мы воспользовались условием однородности фазы вплоть до самой границы раздела). Вероятность испарения можно оценить следующим образом:

$$\omega = \nu_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (4)$$

где ν_0 – частота колебания поверхностной молекулы B в поле сил жидкофазного окружения, R – универсальная газовая постоянная, Q – потенциальный барьер, который нужно преодолеть при испарении одного моля вещества B . Не будет большой ошибкой, если мы для оценки возьмем $\nu_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Величина потенциального барьера Q примерно равна энтальпии испарения $\Delta H_{исп}$ молекул B . Тогда условие равновесия $J_+ = J_-$ дает

$$\frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \varepsilon = n_0 \frac{n_B}{n_A} \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{исп}}{RT}\right). \quad (5)$$

Простые преобразования позволяют записать

$$n_B = \varepsilon \frac{n_A}{n_0} \frac{\exp\left(\frac{\Delta H_{исп}}{RT}\right)}{\nu_0 \sqrt{2\pi mkT}} P \quad (6)$$

или

$$n_B = \Gamma P, \quad (7)$$

где

$$\Gamma = \varepsilon \frac{n_A}{n_0} \frac{\exp\left(\frac{\Delta H_{исп}}{RT}\right)}{\nu_0 \sqrt{2\pi mkT}} \quad (8)$$

называется константой Генри. Уравнение (7) называется законом Генри. Как видно из уравнения (6), растворимость n_B (т. е. равновесная концентрация) линейно зависит от давления газа. С другой стороны, константа Генри есть функция температуры. Как видно из уравнения (8), температура входит под корнем в знаменателе (что дает слабую зависимость от T) и в показателе степени (что дает сильную зависимость). Таким образом, можно утверждать, что в зависимости $\Gamma(T)$ доминирует экспоненциальный спад с ростом температуры, что объясняет экспериментально наблюдаемый факт уменьшения растворимости газов с повышением температуры.

1.3. Первый закон Рауля

Экспериментально установлено, что при растворении в растворителе какого-нибудь вещества равновесное давление пара растворителя понижается. Количественное соотношение между понижением давления и

составом раствора установил Ф. М. Рауль в 1887 г. Обозначим через P_A^0 давление пара над чистым растворителем, а P_A – давление пара растворителя над раствором. Величину $\Delta P = P_A^0 - P_A$ будем называть понижением давления пара растворителя, а отношение $\frac{\Delta P}{P_A^0}$ – относительным понижением давления пара. Суть первого закона Рауля заключается в том, что относительное понижение давления пара над раствором равно мольной доле x_B растворенного в жидкости вещества B

$$\frac{\Delta P}{P_A^0} = \frac{n_B}{n_A + n_B} = x_B, \quad (9)$$

где n_B и n_A – счетные концентрации компонентов B и A в жидкости соответственно. Как видно из уравнения (9), относительное понижение давления не зависит от температуры и природы растворителя и растворенного вещества. Уравнение (9) можно переписать в виде:

$$P_A = P_A^0 \frac{n_A}{n_A + n_B} = x_A, \quad (10)$$

где x_A – мольная доля растворенного в жидкости вещества A . Другими словами, давление пара растворителя пропорционально мольной доле растворителя в растворе. Закон Рауля хорошо выполняется для растворов с низкой теплотой образования, и для которых объем раствора близок к сумме объемов исходных компонентов. Кроме того, хорошо выполняется закон Рауля для сильно разбавленных растворов. Растворы, которые подчиняются закону Рауля, являются идеальными (совершенными).

1.4. Идеальные растворы

Важным в теории растворов является понятие об идеальном растворе. Идеальный раствор – это простейшая система, которая изучается в курсе термодинамики растворов. Понятие идеального раствора является абстрактным, так как реальные растворы всегда в большей или меньшей степени отклоняются от идеальных и, потому, можно говорить лишь о том, в какой степени раствор приближается к идеальному. Идеальные растворы по своим свойствам близки к идеальным газам, то есть системам, получаемым простым механическим перемешиванием компонентов на молекулярном уровне. Наиболее близкими по своим свойствам к идеальным растворам являются растворы веществ, близких по своему строению и свойствам (растворы толуола в бензоле, метилового спирта в этиловом и т. д.). Для идеальных растворов справедливы следующие положения:

- Объем V раствора равен сумме объемов чистых компонентов (взятых в количествах, соответствующих таковым в растворе):

$$V = \sum_i v_i V_i, \quad (11)$$

где v_i и V_i – число молей i -го компонента в растворе и объем, приходящийся на 1 моль чистого i -го компонента соответственно.

- Внутренняя энергия U раствора равна сумме внутренних чистых компонентов (взятых в количествах, соответствующих таковым в растворе):

$$U = \sum_i v_i \bar{U}_i, \quad (12)$$

где \bar{U}_i – внутренняя энергия, приходящаяся на 1 моль чистого i -го компонента.

- Энтропия раствора равна сумме энтропий компонентов (взятых в тех же количествах, что и в растворе) так, как если бы каждый компонент один занимал весь объем раствора. Иными словами, энтропия раствора записывается в виде

$$S = \sum_i v_i \bar{S}_i + \Delta_{mix} S, \quad (13)$$

где \bar{S}_i – энтропия, приходящаяся на 1 моль чистого i -го компонента, $\Delta_{mix} S$ – энтропия смешения.

Учитывая, что $\Delta_{mix} S = R \sum_i v_i \ln \left(\frac{V}{v_i V_i} \right)$ (см. часть 1, уравнения (167) и (180)), выражение (13) можно переписать в виде

$$S = \sum_i v_i \bar{S}_i + R \sum_i v_i \ln \left(\frac{V}{v_i V_i} \right) = \sum_i v_i \bar{S}_i + R \sum_i v_i \ln \left(\frac{1}{c_i v_i} \frac{c_0}{c_0} \right) = \sum_i v_i \left(\bar{S}_i - R \ln(v_i c_0) \right) - R \sum_i v_i \ln \left(\frac{c_i}{c_0} \right), \quad (14)$$

где $c_i = \frac{v_i}{V}$ – молярная концентрация i -го компонента в растворе, c_0 – некоторая стандартная концентрация, принятая за точку отсчета, о которой будет сказано ниже.

Свободную энергию Гельмгольца раствора можно представить в виде

$$F = U - TS = \sum_i v_i [\bar{U}_i - T(\bar{S}_i - R \ln(v_i c_0))] + RT \sum_i v_i \ln\left(\frac{c_i}{c_0}\right) = \sum_i v_i \Phi_i + RT \sum_i v_i \ln\left(\frac{c_i}{c_0}\right), \quad (15)$$

где $\Phi_i = \bar{U}_i - T(\bar{S}_i - R \ln(v_i c_0))$ есть величина, не зависящая от c_i . Теперь можно получить выражение для химического потенциала компонента i (при дифференцировании нужно учитывать, что $c_i = \frac{V_i}{V}$):

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial F}{\partial v_i}\right)_{T, V, v_{j \neq i}} = \Phi_i + RT \frac{\partial}{\partial v_i} \left(v_i \ln\left(\frac{v_i}{V c_0}\right) \right) = \\ &= \Phi_i + RT \frac{\partial}{\partial v_i} (v_i \ln(v_i) - v_i \ln(V c_0)) = \\ &= \Phi_i + RT \left(\ln(v_i) + \frac{v_i}{v_i} - \ln(V c_0) \right) = \Phi_i + RT + RT \ln\left(\frac{c_i}{c_0}\right). \end{aligned} \quad (16)$$

Выражение для химического потенциала компонента i удобно представить в виде

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln\left(\frac{c_i}{c_0}\right) \quad (\text{Дж/моль}), \quad (17)$$

где $\mu_i^0 = \Phi_i + RT$ – химический потенциал i -го компонента при его концентрации $c_i = c_0$. Обычно в качестве стандартной концентрации при работе с растворами выбирают значение $c_0 = 1$ моль/л. Часто записывают уравнение (17) в виде

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i \quad (\text{Дж/моль}), \quad (18)$$

где c_i есть концентрация i -го компонента, измеряемая в единицах стандартной концентрации.

Поскольку концентрация c_i пропорциональна мольной доле i -го компонента в растворе (x_i), выражение (17) можно переписать в виде

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (\text{Дж/моль}), \quad (19)$$

где μ_i^* есть часть химического потенциала, не зависящая от мольной доли данного компонента в растворе.

Часто нам будет удобно записывать химический потенциал в расчете на одну молекулу. В этом случае уравнения (18) и (19) примут соответственно вид

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln c_i \quad (\text{Дж}), \quad (20)$$

$$\mu_i = \mu_i^* + kT \ln x_i \quad (\text{Дж}). \quad (21)$$

Таким образом, мы можем заключить, что:

- Идеальным является такой раствор, для которого выполняется закон Рауля (10);
- Сильно разбавленный раствор также будет вести себя как идеальный;
- Идеальный раствор удовлетворяет условиям (11)–(13);
- Для идеального раствора химический потенциал компонентов удовлетворяет уравнениям (17)–(21).

1.5. Химический потенциал реального раствора

Рассмотрим теперь некоторую неидеальную систему, химические потенциалы компонентов которой имеют вид

$$\mu_i = \mu_i(T, P, x_1, \dots, x_k) \quad (22)$$

и некоторую систему из тех же компонентов, которая ведет себя, как идеальная. В последней химический потенциал компонентов описывается уравнениями (17)–(19). Введем такую величину $a^{(x)}$, для которой справедливо тождество

$$RT \ln a_i^{(x)} \equiv \mu_i - \mu_i^*, \quad (23)$$

где μ_i есть химический потенциал i -го компонента в неидеальной системе, а μ_i^* – слагаемое в выражении для химического потенциала в идеальной системе (см. уравнение (19)). Тогда выражение для химического потенциала в неидеальной системе примет вид:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i^{(x)}. \quad (24)$$

Величина $a_i^{(x)}$ называется активностью i -го компонента. Определим коэффициент активности $\gamma_i^{(x)}$ следующим образом:

$$\gamma_i^{(x)} \equiv \frac{a_i^{(x)}}{x_i}. \quad (25)$$

В результате выражение для химического потенциала компонента в неидеальной системе запишется в виде

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(\gamma_i^{(x)} x_i). \quad (26)$$

Если обозначить через μ_i^{id} химический потенциал в идеальной системе, удовлетворяющий уравнению (19), то получим из уравнения (26)

$$\mu_i = \mu_i^{id} + RT \ln \gamma_i^{(x)}. \quad (27)$$

Дополнительно к тождеству (23) вводится условие, по которому величина функции $a_i^{(x)}$ по мере уменьшения концентрации компонента приближается к величине мольной доли x_i

$$\lim_{x_i} \frac{a_i^{(x)}}{x_i} = 1 \quad (\text{при } x_i \rightarrow 0). \quad (28)$$

Таким образом, введение активности представляет собой математический прием, который состоит во введении новой функции $a_i^{(x)}$ вместо мольной доли x_i . Введение активности и коэффициентов активности позволяет наиболее просто сравнивать между собой свойства данной неидеальной системы и соответствующей ей идеальной системы сравнения. Записав химический потенциал неидеальной системы в форме (26), можно затем формально распространить на неидеальные системы свойства, выведенные для идеальных систем.

Выше при изложении основ формального учения об активностях, использовалась только одна мера концентраций – мольные доли. Возможно сопоставление активностей компонентов с концентрациями, выраженными в других единицах. Так, например, возможно введение активности следующим способом. Сравним уравнения (18) и (22). Тогда можно будет определить активность $a_i^{(c)}$ через тождество

$$RT \ln a_i^{(c)} \equiv \mu_i - \mu_i^0, \quad (29)$$

где μ_i по-прежнему обозначает химический потенциал i -го компонента в неидеальной системе, или

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i^{(c)}. \quad (30)$$

Дополнительно к тождеству (29) вводится условие:

$$\lim_{c_i} \frac{a_i^{(c)}}{c_i} = 1 \quad (\text{при } c_i \rightarrow 0). \quad (31)$$

Коэффициент активности $\gamma_i^{(c)}$ определим следующим образом:

$$\gamma_i^{(c)} \equiv \frac{a_i^{(c)}}{c_i}. \quad (32)$$

Тогда выражение для химического потенциала компонента в неидеальной системе можно записать в виде

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i^{(c)} c_i) \quad (33)$$

или из сравнения (33) с (18) получаем

$$\mu_i = \mu_i^{id} + RT \ln \gamma_i^{(c)}. \quad (34)$$

1.6. Теория слабых растворов

Рассмотрим теперь слабые растворы, т. е. такие растворы, в которых число молекул растворенных веществ значительно меньше числа молекул растворителя. Заметим, что при рассмотрении слабого раствора мы не пользуемся условиями идеального раствора (11)–(13). Единственное приближение – число молекул растворенного вещества много меньше числа молекул растворителя. Рассмотрим случай раствора с одним растворенным веществом. Пусть N_1 – число молекул растворителя в растворе, а N_2 – число молекул растворенного вещества. В ходе рассуждений мы будем пользоваться понятием мольной доли растворенного вещества $x = N_2/(N_1+N_2) \approx N_1/N_2 \ll 1$. Нашей задачей в данном подразделе является нахождение выражений для химического потенциала компонентов. Пусть $G_0(T, P, N_1)$ (где T и P – температура и давление в растворе) есть свободная энергия Гиббса для чистого растворителя (в котором ничего не растворено). Поскольку для чистого вещества справедливо выражение $G = \mu N$ (см. часть 1, уравнение (235)), для чистого растворителя можно записать $G_0 = \mu_0(T, P)N_1$, где $\mu_0(T, P)$ – химический потенциал чистого растворителя. Обозначим буквой $\alpha = \alpha(P, T, N_1)$ малое изменение, которое испытала бы свободная энергия Гиббса при введении в растворитель одной молекулы растворяемого вещества. В силу предполагаемой слабости раствора молекулы растворенного вещества в нем находятся на сравнительно больших расстояниях друг от друга, и потому их взаимодействие слабо. Пренебрегая этим взаимодействием, можно утверждать, что изменение термодинамического потенциала при введении в растворитель N_2 молекул растворяемого вещества равно αN_2 . Однако в получаемом таким путем выражении $G_0 + \alpha N_2$ не учтена должным образом одинаковость всех молекул растворенного вещества. Учет одинаковости всех молекул приводит к появлению в выражении для свободной энергии Гельмгольца, а потому и в выражении для энергии Гиббса дополнительного члена $kT \ln N_2!$ (более подробно учет одинаковости молекул будет рассмотрен

в части 3, раздел 6.4, уравнение (257)). Поэтому выражение для свободной энергии Гиббса раствора запишется в виде

$$G = N_1\mu_0(P, T) + N_2\alpha(P, T, N_1) + kT \ln N_2!. \quad (35)$$

Поскольку N_2 является очень большим числом, хотя и малым по сравнению с N_1 , можно воспользоваться формулой Стирлинга:

$$\ln(N_2!) = \frac{1}{2} \ln 2\pi N_2 + N_2 \ln\left(\frac{N_2}{e}\right) \approx N_2 \ln\left(\frac{N_2}{e}\right).$$

Тогда уравнение (35) переписывается в виде

$$G = N_1\mu_0 + N_2 \left[\alpha + kT \ln\left(\frac{N_2}{e}\right) \right] = N_1\mu_0 + N_2 kT \ln\left(\frac{N_2}{e} e^{\alpha/kT}\right). \quad (36)$$

Необходимо учесть, что энергия Гиббса является однородной функцией первого порядка по отношению к N_1 и N_2 (см. часть 1, раздел 6.6, сноска 1), т. е. $G(\lambda N_1, \lambda N_2) = \lambda G(N_1, N_2)$. Для этого стоящая под знаком логарифма функция $e^{\alpha/kT}$ должна иметь вид $f(P, T)/N_1$. Тогда уравнение (36) преобразуется к виду

$$G = N_1\mu_0 + N_2 kT \ln\left(\frac{N_2}{e N_1} f(P, T)\right). \quad (37)$$

Обозначив $\psi(P, T) = kT \ln(f(P, T))$, получаем:

$$G = N_1\mu_0 + N_2 kT \ln\left(\frac{N_2}{e N_1}\right) + N_2 \psi(P, T). \quad (38)$$

Тогда можно записать выражения для химических потенциалов растворителя и растворенного вещества

$$\mu_1 = \frac{\partial G}{\partial N_1} = \mu_0 - kT \frac{N_2}{N_1} \approx \mu_0 - kTx, \quad (39)$$

$$\mu_2 = \frac{\partial G}{\partial N_2} = kT \ln\left(\frac{N_2}{N_1}\right) + \psi \approx kT \ln x + \psi. \quad (40)$$

Таким образом, мы установили, что разбавленный раствор действительно ведет себя как идеальный, поскольку выражение (40) фактически совпадает с уравнением (21).

1.7. Коллигативные свойства растворов

Коллигативными свойствами растворов называются такие их свойства, которые зависят только от концентрации растворенного вещества и не зависят от его химических свойств. Одно из коллигативных свойств – понижение давления пара растворителя в растворе по сравнению с чистым

растворителем (1-й закон Рауля) мы уже рассмотрели. В данном разделе будут рассмотрены три другие коллигативные свойства: понижение температуры замерзания раствора, повышение температуры кипения и явление осмотического давления.

Коллигативные свойства в свое время сыграли важную роль для развития химии, поскольку они позволяли судить о числе частиц растворенного вещества. В настоящее время, несмотря на большой прогресс в физико-химических методах исследования, коллигативные свойства все еще используются для определения молекулярных масс неизвестных веществ.

Понижение давления пара над растворами приводит к тому, что они кипят и замерзают при температурах, отличающихся от соответствующих температур для чистых растворителей. Известно, что жидкость закипает, когда давление ее насыщенного пара становится равным внешнему давлению, а кристаллизация жидкости начинается в тот момент, когда давление ее насыщенных паров становится равным давлению над твердой фазой, в которую она переходит. Поэтому растворы кипят при более высоких температурах, а замерзают при более низких температурах, чем чистые растворители. Эффектам повышения температуры кипения и понижения температуры замерзания посвящен *Второй закон Рауля*, который гласит:

Повышение температуры кипения раствора и понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем пропорциональны молярной концентрации растворенного вещества.

1.7.1. Понижение температуры замерзания растворов

Охлаждение разбавленного раствора вещества (не образующего с растворителем твердых растворов) приводит к тому, что при определенной температуре, называемой температурой замерзания раствора, из него начинает выделяться твердый растворитель. Температуру замерзания T_3 можно определить как температуру, при которой раствор данного состава находится в равновесии с чистым твердым растворителем и паром растворителя. Понижение величины T_3 связано с понижением давления пара растворителя над раствором по сравнению с чистым растворителем. Качественно это явление можно продемонстрировать с помощью простейшей фазовой диаграммы (рис. 1), являющейся графическим отображением равновесного состояния фаз однокомпонентной системы (жидкости, пара и твердого тела) в зависимости от внешних условий (температуры и давления). Каждая точка на данной фазовой диаграмме характеризует некое состояние системы при определенных температуре и

давлении. Такая точка называется *фигуративной*. На рис. 1 линия AO – кривая равновесия твердого растворителя и его пара, линия OC – кривая равновесия жидкого растворителя и его пара, OB – кривая равновесия твердого и жидкого растворителя, O – тройная точка. Рассмотрим сначала чистый растворитель. Пусть у нас имеется сосуд, в котором в равновесии находятся жидкость и пар. На диаграмме этому равновесию соответствует точка x . Будем теперь отводить теплоту от системы, приведя последнюю в контакт с термостатом, находящимся при более низкой температуре, чем исходная система. В результате система будет двигаться влево по кривой равновесия жидкость – пар, как указано стрелкой. Система будет двигаться по кривой равновесия до тех пор, пока не достигнет тройной точки. При достижении тройной точки начнется фазовый переход при температуре T_3 . Эта температура будет оставаться постоянной до тех пор, пока вся жидкая фаза не перейдет в твердое состояние. После этого продолжится остывание и система будет двигаться вдоль стрелки по кривой OA равновесия пар – твердое тело. Температура T_3 и является температурой замерзания чистого растворителя. В случае раствора, в соответствии с первым законом Рауля, наблюдается понижение давления пара растворителя по сравнению с чистым раствором. Другими словами, в случае раствора, кривая равновесия пар – жидкость пойдет ниже, чем в случае чистого растворителя (кривая DF , рис. 1). В результате, тройное равновесие достигается в точке D при более низкой температуре T_3^* .

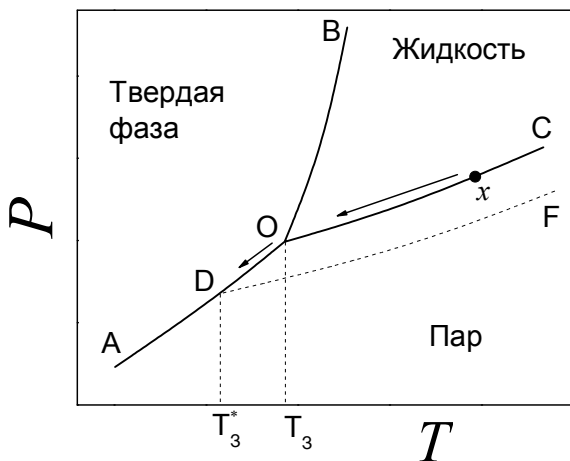


Рис. 1. Фазовая диаграмма однокомпонентной системы

Разность $\Delta T_3 = T_3 - T_3^*$ растет с концентрацией вместе с увеличением расстояния между кривыми OC и DF . Величина ΔT_3 называется понижением температуры замерзания. Для идеальных растворов количественная связь между понижением температуры замерзания и концентрацией растворенного вещества выражается в виде

$$\Delta T_3 = E_3 c, \quad (41)$$

где E_3 – коэффициент пропорциональности и c – молярная концентрация растворенного вещества. Однако было экспериментально установлено, что для реальных растворов уравнение (41) выполняется лучше, если вместо молярности c подставлять моляльность m

$$\Delta T_3 = E_3 m. \quad (42)$$

Коэффициент пропорциональности E_3 называется криоскопической постоянной растворителя. Эта константа не зависит от концентрации и природы растворенного вещества.

1.7.2. Повышение температуры кипения растворов

Кипением называют процесс интенсивного испарения жидкости не только с ее свободной поверхности, но и по всему объему жидкости внутри образующихся при этом пузырьков пара. Пузырьки пара в кипящей жидкости быстро увеличиваются в размерах и, всплывая на поверхность, лопаются. Вследствие этого возникает характерное бурление кипящей жидкости. Давление внутри газового пузыря, находящегося в жидкости, представляет собой сумму внешнего давления, гидростатического давления вышележащих слоев жидкости и добавочного давления, вызываемого поверхностным натяжением. Очевидно, что газовый пузырь образоваться не может, если давление насыщенного пара при данной температуре меньше внешнего давления. Реально гидростатическое давление много меньше атмосферного. Кроме того, в воде всегда имеются микропримеси, облегчающие образование зародышей газовой фазы. В результате такой гетерогенной нуклеации сразу образуются достаточно крупные пузыри, для которых добавочное давление мало. Поэтому, для качественных рассуждений можно считать, что кипение начинается при температурах, при которых давление насыщенного пара становится равным атмосферному.

Так как давление пара раствора всегда меньше, чем давление пара растворителя, то раствор должен кипеть при более высокой температуре, чем чистый растворитель. На рис. 2 приведены две кривые равновесия жидкость – пар, одна для раствора, другая для чистого растворителя. Эти

кривые подобны друг другу, но в соответствии с первым законом Рауля кривая для чистого растворителя расположена выше, чем для раствора. Как результат – температура кипения раствора T_K^* выше температуры кипения чистого растворителя T_K . Повышение температуры кипения $\Delta T_K = T_K^* - T_K$ увеличивается с концентрацией. Для идеальных растворов справедливо выражение, связывающее повышение температуры кипения с молярной концентрацией

$$\Delta T_K = E_K c, \quad (43)$$

где E_K – коэффициент пропорциональности и c – молярная концентрация растворенного вещества. Однако, было экспериментально установлено, что для реальных растворов уравнение (43) выполняется лучше, если вместо молярности c подставлять моляльность m

$$\Delta T_K = E_K m. \quad (44)$$

Коэффициент пропорциональности E_K называется эбулиоскопической постоянной растворителя. Эта константа не зависит от концентрации и природы растворенного вещества.

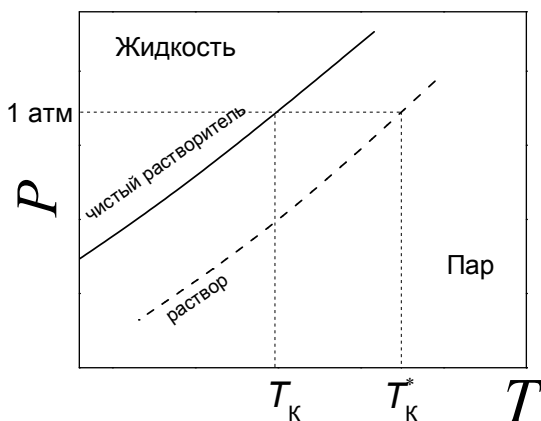


Рис. 2. Кривые равновесия жидкость – пар для чистого растворителя и раствора

1.7.3. Осмотическое давление

Если мы приведем в контакт две жидкости – чистый растворитель и раствор некоторого вещества в этом растворителе, то в результате сможем наблюдать взаимную диффузию молекул растворителя и растворенного

вещества. Эта взаимная диффузия включает в себя диффузию молекул растворителя из чистого растворителя к раствору (т. е. из области высокого в область низкого химического потенциала) и диффузию молекул растворенного вещества из раствора к чистому растворителю. Результатом взаимной диффузии будет выравнивание концентраций растворителя и растворенного вещества во всех точках системы. Представим себе теперь, что раствор и чистый растворитель разделены перегородкой (мембраной), позволяющей беспрепятственно проходить через себя молекулы растворителя, и не пропускающей молекулы растворенного вещества. Такая перегородка называется полупроницаемой мембраной. Очевидно, что в такой системе будет иметь место поток молекул растворителя от чистого растворителя к раствору, а также обратный поток молекул растворителя. Легко согласиться с тем, что эти два потока будут отличаться по абсолютной величине, и в результате в системе будет наблюдаться суммарный поток молекул растворителя к раствору. Это явление переноса молекул растворителя из области повышенной в область пониженной концентрации растворителя называется *осмосом* (от греческого слова *osmos* – толчок, давление).

Рассмотрим теперь U-образную трубку, разделенную посередине полупроницаемой мембраной на два объема. Заполним трубку чистым растворителем (для которого мембрана является проницаемой). Уровень жидкости будет одинаковым с обеих сторон. Растворим некоторое количество некоторого вещества (для которого мембрана непроницаема) в одном из объемов. Через некоторое время положение уровней жидкости в объемах по обе стороны от мембраны будет различным. После того, как уровни жидкости приняли стабильные положения, мы можем утверждать, что разность гидростатического давления по обе стороны от мембраны «уравновешивает» поток молекул растворителя. Эта разность гидростатического давления называется *осмотическим давлением*. Осмос может быть уравновешен не только гидростатическим давлением, но также и приложением внешнего давления со стороны раствора. Таким образом, осмотическое давление можно определить, как внешнее давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы прекратился осмос.

Впервые научно описал явление осмоса французский физик-экспериментатор Ж. А. Нолле в 1747 г. Он наполнил сосуд винным спиртом, закрыл его куском свиного мочевого пузыря и погрузил в чан с водой. Вода проходила внутрь сосуда со спиртом и создавала в нём такое давление, что пузырь раздувался и лопался. Французский исследователь Р. Дютроше (1776–1847) использовал понятие «осмос» для объяснения движения сока в растениях. Он по-видимому впервые ввел слово *осмос* в контексте греческого слова *osmos*. В 1851 г. немецкий физиолог Х. фон

Моль описал плазмолиз клеток растений, предположив, что клеточные стенки функционируют как мембраны. В 1855 г. ботаник К. фон Негели наблюдал различия в проникновении пигментов в поврежденные и неповрежденные растительные клетки и исследовал клеточную границу, которой он дал название плазматическая мембрана. Он предположил, что клеточная граница ответственна за осмотические свойства клеток. В 1877 г. немецкий физиолог В. Пфедфер приготовил искусственную полупроницаемую мембрану. Для этого в пористый фарфоровый сосуд наливали раствор медного купороса и помещали в другой сосуд, заполненный раствором ферроцианида калия. В порах первого фарфорового сосуда растворы соприкасались и реагировали друг с другом. В результате в порах образовалась пленка из ферроцианида меди $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, которая обладала полупроницаемостью. Таким образом, была создана модель клетки: полупроницаемая пленка имитировала мембрану, а стенки сосуда – оболочку. Фундаментальные исследования осмотической проницаемости клеточных мембран, сделанные в 1860–1875 гг. голландским ботаником и генетиком Х. де Фризом совместно с работами В. Пфедфера составили базис, на основе которого Я. Х. Вант-Гофф построил свою теорию химического равновесия в разбавленных растворах (1886).

Механизм осмоса и причины, вызывающие появление осмотического давления, еще не поняты окончательно. Механизм осмоса может быть различен и зависит в основном от природы мембраны. В одних случаях мембрана взаимодействует с растворителем, образуя с ним непрочные соединения промежуточного характера. В других случаях через мембрану могут свободно проходить только те вещества, которые обладают способностью растворяться в ней. Мембрана может представлять собой просто пористую перегородку с порами определенного размера. Существует также теория переноса пара растворителя в капиллярах мембраны.

Теоретическое выражение для осмотического давления $P_{осм}$ получил Вант-Гофф, рассматривавший поведение частиц вещества в растворе аналогично поведению молекул газа, занимающего одинаковый с раствором объем. Закон Вант-Гоффа гласит: *«Осмотическое давление равно такому давлению, которое создавало бы растворенное вещество, если бы оно находилось в газообразном состоянии и занимало бы объем раствора при той же температуре»:*

$$P_{осм} V = \nu RT, \quad (45)$$

где V – объем раствора, ν – число молей растворенного вещества. Уравнение (45) можно представить в виде

$$P_{осм} = cRT, \quad (46)$$

где c – молярная концентрация растворенного вещества. Уравнения (45) и (46) применимы только для разбавленных растворов. Отклонения реального осмотического давления от величины $P_{осм}$, вычисленной из уравнения (46), будет меньше, если в это уравнение подставить моляльную концентрацию вместо молярной

$$P_{осм} = mRT. \quad (47)$$

1.7.4. Описание коллигативных свойств с помощью теории слабых растворов

Предположим, что два раствора одного и того же вещества в одном и том же растворителе, но обладающие различными концентрациями, отделены друг от друга перегородкой, сквозь которую могут проникать молекулы растворителя, но не растворенного вещества (полупроницаемая перегородка). Давления с обеих сторон перегородки будут при этом различными. Разность этих давлений носит название осмотического давления. Условием равновесия между обоими растворами будет (кроме равенства их температур) равенство химических потенциалов растворителя в них. Химические потенциалы растворенного вещества при этом не должны быть одинаковы, так как, вследствие полупроницаемости перегородки, равновесие имеет место только по отношению к растворителю. Обозначим мольные доли растворенного вещества и давление по обе стороны перегородки величинами $x^{(1)}$, $x^{(2)}$, $P^{(1)}$, $P^{(2)}$ соответственно. Воспользовавшись выражением (39), получим условие химического равновесия для растворителя

$$\mu_0(P^{(1)}, T) - kT x^{(1)} = \mu_0(P^{(2)}, T) - kT x^{(2)}. \quad (48)$$

Разность давлений $P^{(2)} - P^{(1)} = \Delta P$ (т. е. осмотическое давление) для слабых растворов относительно мала. Поэтому можно разложить $\mu_0(P^{(2)}, T)$ в ряд по степеням ΔP и оставить только два первых члена

$$\mu_0(P^{(2)}, T) = \mu_0(P^{(1)}, T) + \Delta P (\partial \mu_0 / \partial P). \quad (49)$$

Подставляя уравнение (49) в (48), получим

$$\Delta P (\partial \mu_0 / \partial P) = (x^{(2)} - x^{(1)}) kT. \quad (50)$$

Но производная $\partial \mu_0 / \partial P$ есть молекулярный объем V чистого растворителя (см. часть 1, уравнения (212), (235)). Поэтому получаем

$$\Delta P = (x^{(2)} - x^{(1)}) kT / V. \quad (51)$$

В частности, если с одной стороны перегородки находится чистый растворитель, а с другой – раствор ($x^{(1)} = 0$, $x^{(2)} = x$), то осмотическое давление будет равно

$$\Delta P = x kT / V = N_2 kT / V = n_2 kT = cRT, \quad (52)$$

где N_2 есть число молекул растворенного вещества в объеме V растворителя (ввиду слабости раствора величина V с большой точностью

равно полному объему раствора), n_2 и c – концентрация молекул и мольная концентрация соответственно. Таким образом, как видно из сравнения (52) и (49), в рамках теории слабых растворов мы получили закон Вант-Гоффа для осмотического давления (см. уравнение (46)).

Рассмотрим теперь равновесие двух соприкасающихся фаз растворителя (например, жидкость и пар), в каждой из которых растворено некоторое количество одного и того же вещества. Обозначим эти фазы индексами 1 и 2. Давление и температура в обеих фазах одинаковы и равны P и T соответственно. Условиями химического равновесия являются равенства химических потенциалов растворителя и растворенного вещества в обеих фазах. Запишем равенство химического потенциала растворителя в фазах 1 и 2:

$$\mu_0^{(1)}(P, T) - x^{(1)}kT = \mu_0^{(2)}(P, T) - x^{(2)}kT, \quad (53)$$

где $x^{(1)}$, $x^{(2)}$, $\mu_0^{(1)}$, $\mu_0^{(2)}$ – мольные доли растворенного вещества в фазах 1 и 2 и химические потенциалы молекул растворителя в чистых фазах растворителя соответственно.

Если бы обе фазы растворителя не содержали растворенного вещества, то условием их равновесия было бы

$$\mu_0^{(1)}(P_0, T_0) = \mu_0^{(2)}(P_0, T_0). \quad (54)$$

(температуру и давление обеих фаз мы при этом обозначили T_0 и P_0 соответственно).

Таким образом, в то время как при равновесии фаз чистого растворителя зависимость между давлением и температурой определяется уравнением (54), после растворения в этих фазах какого-либо вещества та же зависимость определяется уравнением (53). Для слабых растворов обе эти кривые близки друг к другу.

Разложим теперь в равенстве (53) величины $\mu_0^{(1)}(P, T)$ и $\mu_0^{(2)}(P, T)$ по степеням $P - P_0 = \Delta P$ и $T - T_0 = \Delta T$. В рамках теории слабых растворов величины ΔP и ΔT являются малыми, поэтому в разложении можно ограничиться только линейными членами. Принимая во внимание уравнение (54), получаем из (53)

$$\frac{\partial \mu_0^{(1)}}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial \mu_0^{(1)}}{\partial P} \Delta P - x^{(1)}kT = \frac{\partial \mu_0^{(2)}}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial \mu_0^{(2)}}{\partial P} \Delta P - x^{(2)}kT. \quad (55)$$

Заметим, что $-\frac{\partial \mu_0}{\partial T} = s$ и $\frac{\partial \mu_0}{\partial P} = v$, где s и v – энтропия и объем,

приходящиеся на одну молекулу в чистом растворителе (см. часть 1, уравнения (211), (212), (235)). Поэтому из уравнения (55) получаем

$$-(s^{(1)} - s^{(2)})\Delta T + (v^{(1)} - v^{(2)})\Delta P = (x^{(1)} - x^{(2)})kT, \quad (56)$$

где индексы 1 и 2 у молекулярного объема и энтропии относятся к фазам 1 и 2 соответственно. Учитывая, что

$$(s^{(2)} - s^{(1)})T = q, \quad (57)$$

где q – теплота перехода одной молекулы растворителя из фазы 1 в фазу 2, можно переписать уравнение (56)

$$\frac{q}{T} \Delta T + (v^{(1)} - v^{(2)}) \Delta P = (x^{(1)} - x^{(2)}) kT. \quad (58)$$

Рассмотрим теперь случай равновесия двух фаз при постоянном давлении. Например, поддерживается равновесие между жидкой и твердой фазами при постоянном внешнем давлении 1 атм. Это означает, что давление в растворе и чистой фазе будет одинаковым ($P = P_0$). Тогда ΔT будет представлять собой изменение температуры фазового перехода между двумя фазами при растворении, т. е. разность между температурой T этого перехода, когда обе фазы являются растворами, и температурой T_0 перехода (при том же давлении) для чистого растворителя. Так как при этом $\Delta P = 0$, то из (58) получим

$$\Delta T = \frac{(x^{(1)} - x^{(2)}) kT^2}{q}. \quad (59)$$

Если одна из фаз (например, вторая) является чистым растворителем ($x^{(2)} = 0, x^{(1)} = x$), то

$$\Delta T = \frac{xkT^2}{q}. \quad (60)$$

Формула (60) определяет, в частности, изменение температуры замерзания при растворении (см. уравнение (41)), если растворенное вещество нерастворимо в твердой фазе; двумя фазами являются при этом жидкий раствор и твердый растворитель, а ΔT есть разность между температурой вымерзания растворителя из раствора и температурой замерзания чистого растворителя (понижение температуры замерзания). При замерзании теплота, выделяется, т. е. q отрицательно. Поэтому $\Delta T < 0$, т. е. теплота замерзания раствора ниже теплоты замерзания чистого растворителя.

Соотношение (60) определяет также изменение температуры кипения при растворении (см. уравнение (43)), если растворенное вещество является нелетучим: двумя фазами являются при этом жидкий раствор и пар растворителя. Величина ΔT есть теперь разность температуры кипения раствора и температуры кипения чистого растворителя. Поскольку при кипении теплота поглощается, то $q > 0$, а потому и $\Delta T > 0$, т. е. температура кипения при растворении повышается.

Рассмотрим теперь другой частный случай формулы (58), когда имеет место равновесие между фазами при постоянной температуре. В этом

случае $T = T_0$. Тогда ΔP будет разностью между давлением при равновесии двух фаз растворов и равновесным давлением фаз чистого растворителя (при одной и той же температуре). Учитывая тот факт, что $\Delta T = 0$, получаем из уравнения (58)

$$\Delta P = \frac{(x^{(1)} - x^{(2)})}{(V^{(1)} - V^{(2)})} kT. \quad (61)$$

Применим эту формулу к равновесию между жидкой и газовой фазами. Поскольку объем, приходящийся на одну молекулу в жидкости (обозначим ее фазой 2), много меньше молекулярного объема в газе (фаза 1), можем записать $V^{(1)} - V^{(2)} \approx V^{(1)}$. Тогда уравнение (61) переходит в

$$\Delta P = \frac{(x^{(1)} - x^{(2)})}{V^{(1)}} kT, \quad (62)$$

где $V^{(1)}$ – объем, приходящийся на одну молекулу чистого растворителя в газовой фазе. Учитывая уравнение состояния идеального газа для чистого растворителя $P_0 V^{(1)} = kT$, получаем из (62):

$$\Delta P = P_0 (x^{(1)} - x^{(2)}). \quad (63)$$

Если газообразная фаза представляет собой пар чистого растворителя ($x^{(1)} = 0$, $x^{(2)} = x$), то уравнение (63) приобретает вид

$$\Delta P = -P_0 x$$

или

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = x, \quad (64)$$

где x – мольная доля растворенного вещества в растворе. Эта формула определяет разность между давлением насыщенного пара растворителя над раствором и над чистым растворителем в зависимости от концентрации растворенного вещества. Заметим, что уравнение (64) есть не что иное, как первый закон Рауля (см. уравнение (9)).

Далее рассмотрим систему, состоящую из двух соприкасающихся растворов одного и того же вещества в различных растворителях (например, в двух несмешивающихся жидкостях). Мольные доли растворенного вещества в этих двух фазах обозначим $x^{(1)}$ и $x^{(2)}$. Условием равновесия этой системы является равенство химических потенциалов растворенного вещества в обоих растворах. Используя уравнение (40), это условие можно написать в виде

$$kT \ln x^{(1)} + \psi_1(P, T) = kT \ln x^{(2)} + \psi_2(P, T). \quad (65)$$

Функции ψ_1 и ψ_2 для различных растворителей, конечно, различны. Отсюда находим

$$\frac{x^{(1)}}{x^{(2)}} = \exp\left(\frac{\psi_2 - \psi_1}{kT}\right). \quad (66)$$

Правая часть этого равенства есть функция только от P и T . Таким образом, растворенное вещество распределяется между двумя растворителями так, чтобы отношение концентраций было (при заданных давлении и температуре) всегда одинаково, независимо от полного количества растворенного вещества и растворителей (закон распределения). Этот же закон относится, очевидно, и к растворению одного вещества в двух соприкасающихся фазах одного и того же растворителя.

Далее рассмотрим равновесие между газом, имеющим давление P (который будем считать идеальным), и его раствором в некотором конденсированном растворителе (с мольной долей растворенного вещества x). Условие равновесия, т. е. равенство химических потенциалов газа чистого и растворенного, напишется в виде

$$kT \ln x + \psi(P, T) = kT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + \mu^0(T), \quad (67)$$

где $\mu^0(T)$ – стандартный химический потенциал молекул, растворенных в растворителе, P_0 в данном случае обозначает стандартное давление. Уравнение (67) легко трансформируется в

$$x = \frac{\exp\left[\frac{\mu^0 - \psi}{T}\right]}{P_0} P. \quad (68)$$

При небольших давлениях функция ψ слабо зависит от давления, поэтому можно считать, что коэффициент при P в уравнении (68) есть постоянная, не зависящая от давления

$$x = \text{const} \cdot P. \quad (69)$$

Таким образом, при растворении газа концентрация раствора пропорциональна давлению газа, т. е. мы получили закон Генри (см. уравнение (7)).

1.8. Бинарные растворы жидких летучих веществ

Рассмотрим соотношение между различными свойствами растворов и их составом. Наиболее простая зависимость свойств раствора от его состава будет, когда между молекулами компонентов не происходит химических взаимодействий, когда компоненты раствора в свободном

состоянии мало отличаются между собой по свойствам и молекулы их достаточно близки по составу, размеру и структуре. Примером таких жидкостей будет служить бензол и толуол. Образование растворов из подобных жидкостей не сопровождается ни тепловым эффектом, ни изменением объема.

Если растворы образованы из компонентов, не обладающих сходными свойствами, то молекулы их попадают в условия, отличные от условий существования в чистом компоненте, и вследствие этого будут обладать иными свойствами. Взаимодействие между молекулами в растворах вызывается обычно молекулярными силами в случае, когда они обладают полярной структурой, или образованием водородной связи. Результатом такого взаимодействия является выделение или поглощение теплоты и изменение объема при растворении. Для определения состояния системы с двумя компонентами (бинарной смеси) необходимо задание трех величин, например, P , T и концентрации компонентов. Для того чтобы охарактеризовать концентрацию будем пользоваться мольной долей компонента в смеси. Как всегда будем обозначать мольную долю компонента буквой x (очевидно, x может принимать значения от 0 до 1). Состояние бинарной смеси можно изобразить точкой в трехмерной системе координат, на осях которой откладываются значения T , P и мольной доли x одного из компонентов (мольная доля другого компонента выражается через $1-x$). Если на осях координат откладывать значения P , T и химического потенциала μ одного из компонентов (т. е. величин, имеющих одинаковое значение в соприкасающихся фазах), то равновесие двух фаз изобразится поверхностью, каждая точка которой определяет P , T и μ для обеих находящихся в равновесии фаз. Однако пользование переменными P , T и μ неудобно, и мы будем употреблять в дальнейшем в качестве независимых переменных величины P , T и x . Ниже мы будем изображать двумерные диаграммы, откладывая на осях координат P и x или T и x . В таких координатах можно чертить линии пересечения поверхности равновесия с плоскостями постоянной температуры или давления. Эти линии будем называть кривыми равновесия.

1.8.1. Давление пара над жидкой смесью

Соотношение между компонентами жидкой смеси (за исключением немногих случаев) отличается от соотношения между компонентами пара над ней. Различают три вида бинарных жидких смесей: 1) когда их компоненты друг в друге нерастворимы; 2) когда они растворимы в любых отношениях (неограниченно смешиваются) и 3) когда они ограниченно смешиваются. Общим для любых жидких смесей является следующее

положение: давление пара над всякой жидкой смесью равно сумме парциальных давлений ее составных частей

$$P = P_1 + P_2, \quad (70)$$

где P – давление пара смеси; P_1 и P_2 – парциальные давления паров первого и второго компонентов.

Если парциальное давление пара некоторого вещества над раствором обозначить через P_1 , давление пара этого вещества в чистом состоянии – через P_1^o , а мольную долю этого вещества в растворе – через x_1 , то закон Рауля можно выразить уравнением

$$P_1 = P_1^o x_1. \quad (71)$$

Аналогичное уравнение запишется и для второго компонента раствора. Тогда общее давление пара над идеальной смесью веществ 1 и 2 равно

$$P = P_1 + P_2 = P_1^o x_1 + P_2^o x_2. \quad (72)$$

Зависимость парциальных и общего давлений пара от состава раствора представлена на рис. 3. При этом по оси абсцисс доля вещества 2 в жидком растворе убывает слева направо от 1 до 0, а содержание вещества 1 одновременно в том же направлении увеличивается от 0 до 1. Промежуточные точки дают все возможные смеси веществ 1 и 2.

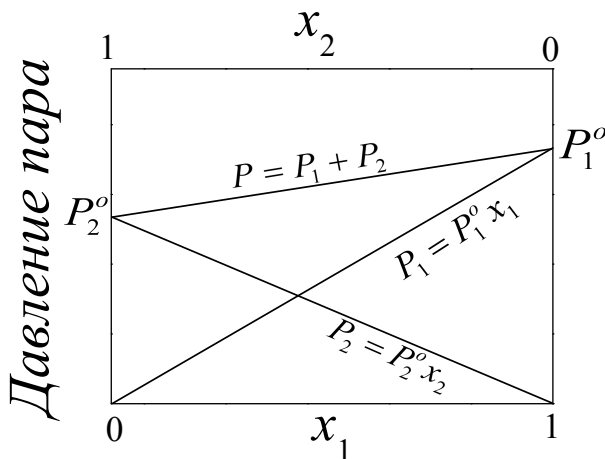


Рис. 3. Полное и парциальные давления пара бинарного идеального раствора

Из рисунка видно, что при каждом определенном составе общее давление пара равняется сумме парциальных давлений. Общее давление изменяется от величины давления насыщенного пара одной жидкости P_2^o до

величины давления пара второй жидкости P_1^o . Другими словами, в идеальных системах между давлением паров и составом жидкости существует простая линейная зависимость.

В реальных системах, которые как правило нельзя считать идеальными, наблюдается отклонение от линейной зависимости между давлением пара и составом. В тех случаях, когда энергия взаимодействия между молекулами одной жидкости меньше энергии взаимодействия разнородных молекул, процесс образования раствора сопровождается уменьшением объема и выделением теплоты, что повышает растворимость. Усиление взаимного притяжения разнородных молекул в растворе (сольватация, образование водородной связи, образование химического соединения) затрудняет переход молекул в газовую фазу и поэтому будут наблюдаться отрицательные отклонения от закона Рауля (рис. 4). При отрицательном отклонении от закона Рауля теплота смешения компонентов будет отрицательной. Примером такой системы может служить смесь ацетон + хлороформ.

Если разнородные молекулы в растворе взаимно притягиваются с меньшей силой, чем однородные, то это облегчит переход молекул из жидкой фазы в газовую (по сравнению с чистыми жидкостями) и будут наблюдаться положительные отклонения от закона Рауля. Процесс растворения при этом протекает с увеличением объема и поглощением теплоты. Это приводит к понижению растворимости по сравнению с идеальной. Увеличивается летучесть. Давление пара при этом же составе оказывается больше, чем у идеального раствора. В этом случае говорят о положительном отклонении от закона Рауля (рис. 5). Примером такой системы может служить система ацетон + сероуглерод.

Так как давления паров чистых компонентов, из которых состоит раствор, как правило, не равны, то состав жидкой фазы в неидеальной системе будет отличаться от состава пара. В составе пара доля более летучего компонента будет выше, чем в растворе.

Состав бинарной системы жидкость – пар характеризуется тремя параметрами: состав жидкости, состав пара и валовой состав системы. На рис. 3 – 5 в качестве аргумента используется состав жидкой фазы. Но, поскольку существует однозначная связь между составом пара и составом жидкости, можно построить зависимость давления пара как от состава пара (рис. 6а), так и от состава жидкости (рис. 6б). Объединив кривые а и б, изображенные на рис. 6, получим изотерму равновесия бинарный раствор – пар (рис. 7). Любая точка на плоскости этой диаграммы характеризует валовой состав системы (координата x) и давление (координата P) и называется *фигуративной точкой*. Верхняя кривая отображает зависимость давления насыщенного пара от состава жидкости,

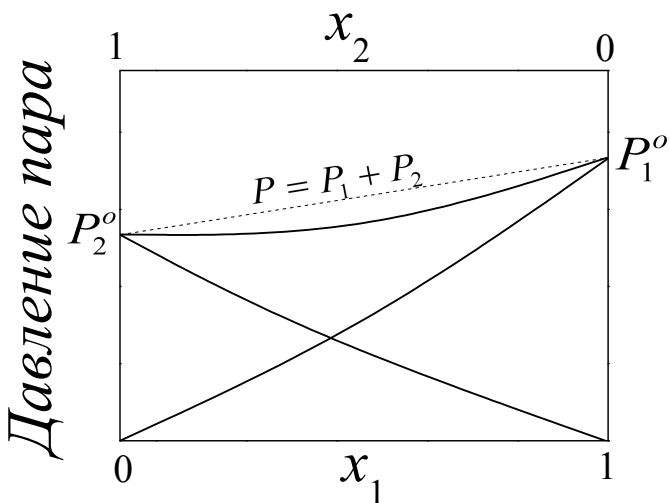


Рис. 4. Полное и парциальные давления пара бинарного раствора при отрицательном отклонении от идеальной зависимости давления от состава жидкости

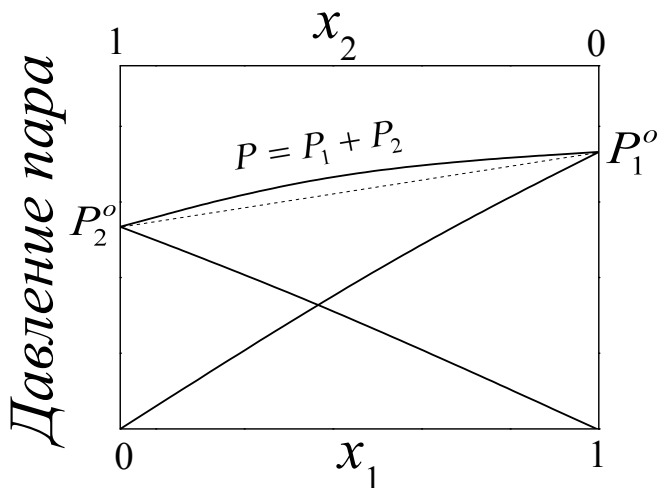


Рис. 5. Полное и парциальные давления пара бинарного раствора при положительном отклонении от идеальной зависимости давления от состава жидкости

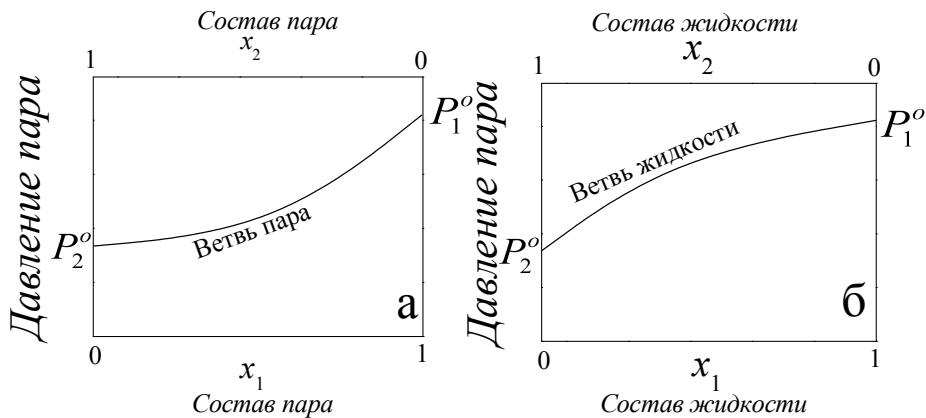


Рис. 6. Кривые равновесия жидкость – пар в зависимости от состава пара (а) и состава жидкости (б)

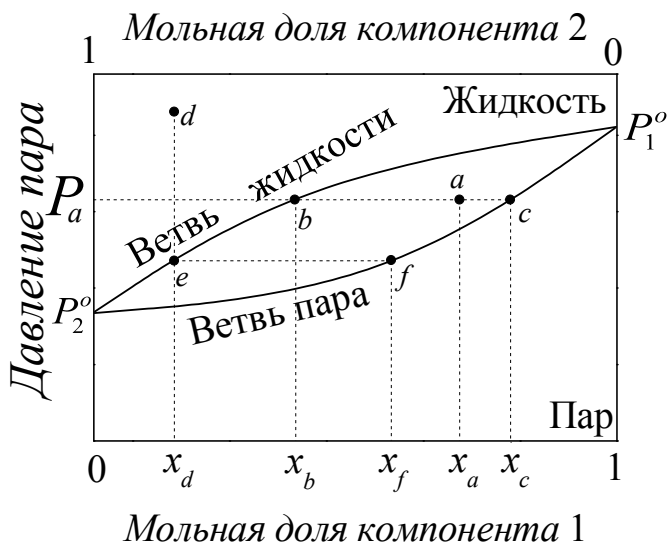


Рис. 7. Диаграмма состав – давление бинарной системы

а нижняя кривая – зависимость давления насыщенного пара от состава пара. Этими кривыми плоскость диаграммы разделяется на три поля. Верхнее поле охватывает значения x и P , при которых существует только одна жидкая фаза – раствор переменного состава. Нижнее поле отвечает газовой смеси переменного состава. Любая фигуративная точка в верхнем и нижнем полях изображает состояние одной реально существующей фазы. Поле, заключенное между двумя кривыми, соответствует двухфазной системе. Система, давление и состав которой отображает фигуративная точка, находящаяся в этом поле, состоит из двух фаз – раствора и насыщенного пара. Состав этих фаз определяется координатами точек, лежащих на пересечении изобары, проходящей через фигуративную точку системы, с кривыми давления пара. Например, система, характеризуемая фигуративной точкой a , имеет валовой состав x_a и состоит из двух равновесных фаз жидкости и пара. Состав жидкости и пара определяется точками b и c . Точка b , лежащая на верхней кривой, характеризует состав раствора, а точка c , лежащая на нижней кривой, – состав насыщенного пара. Нижняя кривая называется ветвью пара, верхняя кривая – ветвью жидкости. Количества сосуществующих жидкой фазы и пара могут быть определены графически. Возьмем один моль исходного раствора, в котором мольная доля компонента 1 равна x_a . Тогда мольные доли компонента 1 в паровой и жидкой фазах будут равны соответственно x_c и x_b . Пусть общее число молей пара равно m , тогда число молей жидкости будет равно $(1 - m)$. Очевидно, что число молей компонента 1 в исходном растворе должна быть равна сумме чисел его молей в паре и жидкости, т. е.

$$x_a = mx_c + (1 - m)x_b, \quad (73)$$

откуда получаем

$$\frac{m}{1 - m} = \frac{x_a - x_b}{x_c - x_a}. \quad (74)$$

Разности $x_a - x_b$ и $x_c - x_a$ равны отрезкам, на которые отрезок bc , соединяющий точки b и c , делится фигуративной точкой системы a . Таким образом, общие числа молей сосуществующих фаз обратно пропорциональны отрезкам, на которые фигуративная точка системы делит прямую, соединяющую фигуративные точки фаз. Это правило по своей форме совпадает с *правилом рычага* в механике и под тем же названием широко применяется для определения количества сосуществующих фаз с помощью различных диаграмм, отражающих равновесия в гетерогенных системах.

При изотермическом сжатии ненасыщенного пара состава x_c фигуративная точка системы движется вверх по вертикали, конденсация пара начинается в точке c (рис. 7) при давлении P_a . Первые капли

жидкости имеют состав x_b ; образовавшаяся жидкость содержит меньше компонента 1, чем конденсирующийся пар.

При изотермическом уменьшении давления жидкость состава x_d (фигуративная точка d) начнет испаряться в точке e , давая пар состава x_f (точка f). Образовавшийся пар содержит больше компонента 1, чем испаряющаяся жидкость. Следовательно, в паре всегда преобладает по сравнению с равновесной с ним жидкостью компонент 1, прибавление которого к системе, как это видно из диаграммы, увеличивает полное давление пара.

На основании сказанного легко можно сделать следующее заключение: насыщенный пар по сравнению с равновесным раствором относительно богаче тем компонентом, добавление, которого к системе повышает полное давление пара (*первый закон Коновалова*), являющийся справедливым для всех устойчивых растворов.

Рассмотрим более подробно явления испарения и конденсации растворов с помощью изобарной диаграммы температура – состав раствора. Диаграмма состав – температура бинарной системы показана схематически на рис. 8. Поскольку чистый компонент 1 имеет более высокое давление насыщенного пара, чем компонент 2, он имеет при данном давлении более низкую температуру кипения.

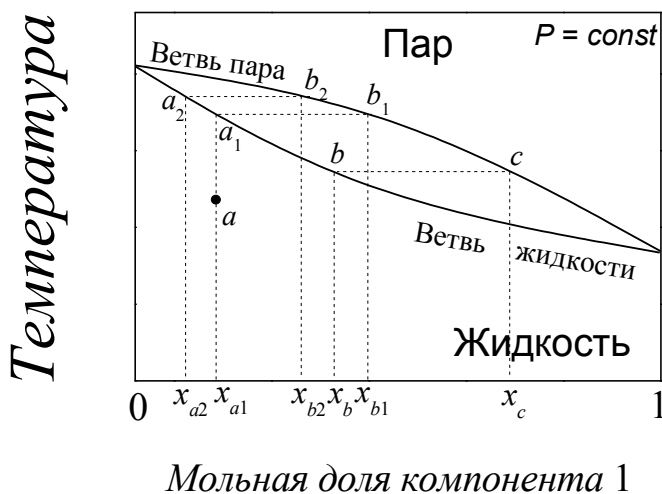


Рис. 8. Диаграмма состав – температура кипения бинарной системы

Верхнее поле на диаграмме рис. 8 отвечает пару, а нижнее – жидкости. Верхняя кривая – ветвь пара, а нижняя кривая – ветвь жидкости.

Пользуясь рис. 8, проследим за ходом фракционной перегонки раствора двух жидкостей. Пусть в начальный момент мы имеем жидкость, характеризующуюся точкой a . Исходную смесь состава x_{a1} нагреваем при постоянном внешнем давлении (например, при атмосферном давлении) до кипения (точка a_1 , первые порции пара, которым отвечает точка a_1 , имеют состав x_{b1}). При испарении изменится состав жидкости (точка a_2) и пара (точка b_2), поскольку при испарении жидкость обедняется более легко летучим компонентом, а пар обогащается этим компонентом. Конденсация этого пара дает первую жидкую фракцию (первую фракцию «конденсата») состава x_b . Нагревая эту сконденсированную фракцию до кипения в точке b , получаем пар, которому отвечает точка c (состав x_c). Затем, как описано выше, получаем первую фракцию конденсата и дальнейшие фракции. Повторяя те же операции, соединяя близкие по составу фракции последовательных перегонок, и, повторяя фракционирование, постепенно увеличиваем массы крайних фракций конденсата и, в конце концов, приходим к чистым компонентам 1 и 2.

1.8.2. Азеотропные растворы

Значительные положительные или отрицательные отклонения растворов от закона идеальных растворов приводят к появлению максимума или минимума на кривой полного давления пара. Д. П. Коновалов установил (1881), что экстремумы на кривых полного давления пара (или температур кипения) отвечают такому равновесию раствора и насыщенного пара, при котором составы обеих фаз одинаковы (*второй закон Коновалова*).

На рис. 9 приведено давление пара системы ацетон – хлороформ. В системе ацетон – хлороформ отклонения от закона Рауля невелики, но незначительное различие давлений пара чистых жидкостей (345 *Torr* и 290 *Torr* соответственно) обуславливает появление минимума общего давления.

Для доказательства второго закона Коновалова используем уравнение Гиббса – Дюгема (см. часть 1, уравнение (251)). Обозначим через x и $(1-x)$ мольные доли компонента 1 и 2 в растворе соответственно, а через y и $(1-y)$ мольные доли компонента 1 и 2 в паре соответственно. Тогда, согласно уравнениям (251) и (291) (часть 1), запишем

$$x d \ln P_1 = -(1-x) d \ln P_2 \quad (75)$$

или

$$x \frac{dP_1}{P_1} = -(1-x) \frac{dP_2}{P_2} \quad (76)$$

Откуда получаем

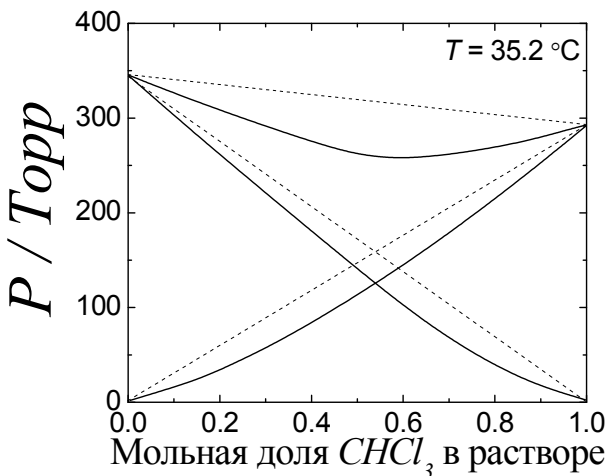


Рис. 9. Давление пара системы ацетон – хлороформ

$$dP_1 = -\frac{(1-x)}{x} \frac{P_1}{P_2} dP_2. \quad (77)$$

Из закона Дальтона следует

$$P_1 = yP \text{ и } P_2 = (1-y)P,$$

где P – общее давление пара. Тогда вместо (77) запишем

$$dP_1 = -\frac{(1-x)y}{x(1-y)} dP_2. \quad (78)$$

Поскольку $P = P_1 + P_2$, можем записать

$$dP = dP_1 + dP_2. \quad (79)$$

Подставив (78) в (79), получаем

$$dP = \left[1 - \frac{(1-y)x}{y(1-x)} \right] dP_1. \quad (80)$$

Делим обе части уравнения (80) на dx и приводим к общему знаменателю

$$\frac{dP}{dx} = \frac{(y-x)}{y(1-x)} \frac{dP_1}{dx}. \quad (81)$$

Точки экстремума отвечают условию $\frac{dP}{dx} = 0$, поэтому должно быть справедливо уравнение

$$\frac{(y-x)}{y(1-x)} \frac{dP_1}{dx} = 0. \quad (82)$$

Для устойчивых систем производная $\frac{dP_1}{dx}$ всегда положительна, т. е. с ростом концентрации компонента в растворе всегда растет его парциальное давление в паре (см. раздел 1.8.3). Поэтому равенство (82) может соблюдаться только при условии $y = x$, что доказывает второй закон Коновалова.

По второму закону Коновалова на кривых давления пара или температуры кипения растворов, дающих экстремумы, обе кривые – кривая пара и кривая жидкости должны касаться в точке экстремума. Типичный вид такой диаграммы приведен на рис. 10. Такого типа диаграммы можно представить как бы составленными из двух частей,

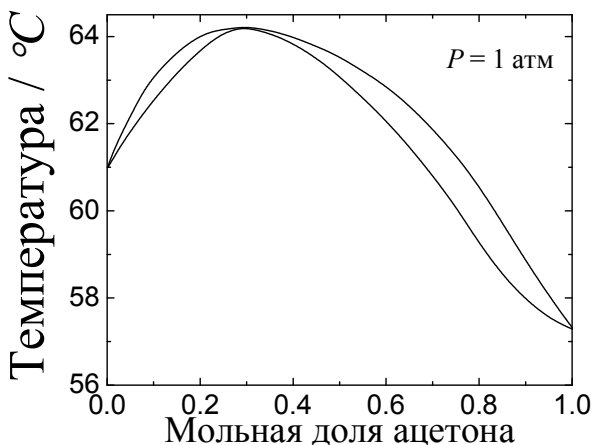


Рис. 10. Диаграмма температура кипения – состав бинарной смеси хлороформ – ацетон

каждая из которых аналогична диаграмме, показанной на рис. 8. С раствором, состав которого отвечает экстремуму на кривых давления пара или температур кипения, находится в равновесии пар такого же состава. Очевидно, что состав таких растворов при перегонке не меняется и они кипят при постоянной температуре. Такие растворы называются *азеотропными* (нераздельно кипящими). Очевидно, что разделение азеотропного раствора на чистые компоненты путем фракционной перегонки невозможно.

1.8.3. Ограниченно смешивающиеся жидкости

Если положительные отклонения парциальных давлений пара раствора от закона Рауля велики и превосходят некоторую критическую величину, то возникает новое явление – расслаивание раствора на две несмешивающиеся жидкие фазы разного состава. На рис. 11 изображена зависимость относительного парциального давления $\frac{P_1}{P_1^0}$, первого компонента от мольной доли второго компонента в растворе. Каждая кривая является изотермой, которой соответствует определенное значение некоторого параметра, который увеличивается с понижением температуры ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4$).

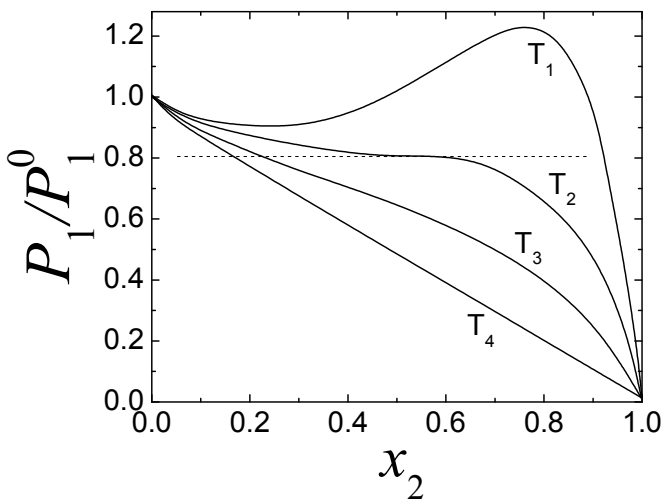


Рис. 11. Зависимость относительного парциального давления компонента 1 от мольной доли компонента 2 в растворе

При $T = T_4$ раствор является почти идеальным и зависимость $\frac{P_1}{P_1^0}$ от мольной доли x_2 практически линейна в соответствии с законом Рауля. По мере понижения температуры растет отклонение от закона Рауля и изотермы становятся все более выпуклыми. При некоторой температуре T_2 изотерма имеет горизонтальную касательную, а при более низких температурах (T_1) она проходит через минимум и максимум. В результате в некотором интервале концентраций гомогенный раствор неустойчив и не

может образоваться. Таким образом, наблюдается разрыв растворимости или ограниченная взаимная растворимость двух жидкостей. Неустойчивость связана с тем, что парциальное давление пара компонента 1, а следовательно, и его химический потенциал в некотором интервале концентраций падают с увеличением мольной доли этого компонента в растворе. Устойчивое равновесие фазы в таком случае невозможно.

Так, например, если смешивать анилин и воду, то при отстаивании смеси образуются два слоя: верхний, состоящий из воды, насыщенной анилином, и нижний – из анилина, насыщенного водой. С повышением температуры анилиновый слой постепенно обогащается водой, а водный слой – анилином. Разница в составе обоих слоев при этом уменьшается, и при температуре 168 °С (рис. 12) состав обоих слоев становится одинаковым (51,4% воды и 48,6% анилина). Ниже этой температуры (168 °С) наблюдается ограниченная взаимная растворимость анилина в воде, а выше – неограниченная. Температура, при которой ограниченная растворимость переходит в неограниченную, называется критической температурой растворения.

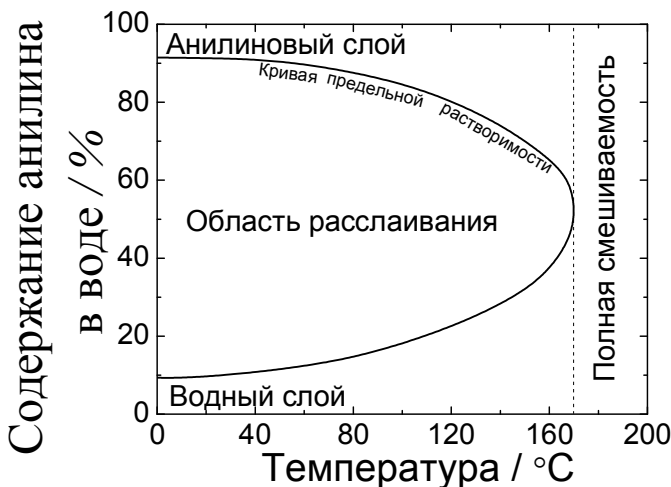


Рис. 12. Взаимная растворимость анилина и воды

Рассмотрим давление паров двух жидкостей, взаимно не смешивающихся и не влияющих друг на друга химически. Например, бензол и вода. Смесь таких жидкостей состоит из двух слоев. Испарение одного из этих слоев не влияет на испарение другого. Поэтому если жидкости взаимно нерастворимы, то при любом валовом составе равновесной смеси парциальное давление каждого из компонентов в паре

равно (в приближении идеального газа) их давлениям пара в чистом состоянии при той же температуре. Поэтому общее давление в паре есть

$$P = P_1^0 + P_2^0, \quad (83)$$

где P_1^0 и P_2^0 – давления насыщенного пара для чистых компонентов. Так как P всегда больше, чем P_1^0 или P_2^0 , то система из двух несмешивающихся жидкостей закипает при температуре более низкой, чем температура кипения ее составных частей, взятых отдельно. Так, чистый бензол кипит при 80.2 °С, а вода P_1^0 при 100 °С, тогда как смесь их произвольного состава кипит при 69.2 °С. При этой температуре давление пара бензола $P_1^0 = 71316$ Па и давление пара воды $P_2^0 = 29993$ Па; давление пара смеси равно: $P = P_1^0 + P_2^0 = 1.013 \cdot 10^5$ Па. Кипение начинается тогда, когда сумма давлений паров обеих жидкостей станет равной атмосферному давлению.

1.9. Растворы электролитов.

Электролиты – это вещества, растворы которых проводят электрический ток вследствие диссоциации на ионы. Законы Вант-Гоффа и Рауля установлены эмпирически для разбавленных растворов неэлектролитов. При изучении растворов электролитов (кислот, щелочей, солей) обнаружилось, что эти вещества вызывают более высокое осмотическое давление, чем это следует по закону Вант-Гоффа для неэлектролитов. Растворы электролитов замерзают при температурах более низких и кипят при температурах более высоких, чем одинаковые с ними по молекулярной концентрации растворы неэлектролитов. Для электролитов Вант-Гофф ввел поправочный множитель i , называемый изотоническим коэффициентом, который показывает, во сколько раз наблюдаемое осмотическое давление раствора больше вычисленного по формуле Вант-Гоффа (45). Исходя из этого, уравнение Вант-Гоффа в приложении к растворам электролитов принимает следующий вид:

$$P_{осм} V = i \nu RT. \quad (84)$$

Коэффициент i для неэлектролитов равен единице, а для электролитов – больше единицы. Значение его увеличивается по мере разбавления электролита, приближаясь к определенному пределу для каждого отдельного электролита. Причину отступления от закона Вант-Гоффа и Рауля в растворах электролитов можно объяснить при помощи теории электролитической диссоциации.

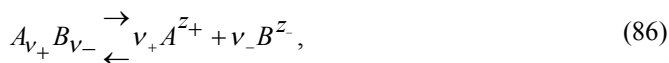
Теория электролитической диссоциации была предложена С. А. Аррениусом в 1884 г. Согласно этой теории соли, кислоты и

основания при растворении в воде и некоторых других полярных растворителях частично или полностью диссоциируют на ионы. Диссоциация приводит к тому, что число частиц растворенного вещества больше, чем при отсутствии диссоциации. В результате понижение температуры затвердевания, осмотическое давление и величины других коллигативных свойств растворов возрастают прямо пропорционально числу частиц. При уменьшении концентрации диссоциация на ионы приближается к предельной, т. е. становится практически полной.

Количественную характеристику диссоциации электролита дает степень его диссоциации α , которая показывает, какая часть молекул электролита распалась на ионы

$$\alpha = \frac{\text{число распавшихся молекул}}{\text{число растворенных молекул}}. \quad (85)$$

В общем виде обратимую реакцию электролитической диссоциации можно представить в виде



где z_+ и z_- – зарядовые числа катиона и аниона соответственно. Тогда (в приближении идеальных растворов) константа равновесия процесса диссоциации запишется в виде

$$K_D = \frac{c_+^{v_+} c_-^{v_-}}{c_{AB}}, \quad (87)$$

где c_{AB} , c_+ и c_- – концентрации нераспавшихся молекул $A_{v_+} B_{v_-}$, катионов A^{z_+} и анионов B^{z_-} соответственно. Используя определение степени диссоциации (85), получаем

$$K_D = \frac{c_0^{(v_+ + v_- - 1)} \alpha^{(v_+ + v_-)} v_+^{v_+} v_-^{v_-}}{1 - \alpha}, \quad (88)$$

где c_0 – исходная концентрация растворенных молекул. В частном случае, при $v_+ = v_- = 1$, получаем

$$K_D = \frac{c_0 \alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (89)$$

Очевидно, что сумма $v_+ + v_-$ в уравнении (88) равна общему числу ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы. Обозначив эту сумму через ν , из уравнения (86) найдем среднее суммарное число частиц (ионов и молекул), образующихся при электролитической диссоциации одной молекулы, которое, очевидно, равно коэффициенту Вант-Гоффа

$$i = 1 + (v_+ + v_- - 1)\alpha = 1 + (\nu - 1)\alpha. \quad (90)$$

По величине степени диссоциации удобно разделять все электролиты на сильные и слабые: для сильных электролитов – степень диссоциации α близка к 1, для слабых электролитов величина $\alpha \leq 0.01$. При уменьшении концентрации электролита степень диссоциации увеличивается, и при достаточно малых концентрациях можно считать $\alpha \approx 1$. Последнее утверждение легко продемонстрировать для $\nu_+ = \nu_- = 1$. В этом случае решением уравнения (89) будет

$$\alpha = \frac{K_D}{2c_0} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4c_0}{K_D}} \right). \quad (91)$$

При малых концентрациях c_0 корень в уравнении (91) можно разложить в ряд и оставить только линейный член разложения

$$\alpha \approx \frac{K_D}{2c_0} \left(-1 + 1 + \frac{2c_0}{K_D} \right) = 1. \quad (92)$$

Таким образом, как видно из уравнения (92), при достаточно большом разведении любой электролит может считаться сильным. Одним из следствий этого является то, что по мере уменьшения концентрации раствора изотонический коэффициент Вант-Гоффа i приближается к простому целому числу ν .

1.9.1. Активность и коэффициент активности сильных электролитов

С точки зрения термодинамических свойств раствора не важно, будем ли мы считать, что растворенная соль состоит из молекул $A_{\nu_+} B_{\nu_-}$ (см. уравнение (86)) или же в растворе присутствуют анионы B^{z-} и катионы A^{z+} . Будем сначала считать, что в растворе присутствуют нераспавшиеся молекулы $A_{\nu_+} B_{\nu_-}$. Как всегда будем обозначать растворитель индексом 1, а растворенное вещество – индексом 2. Изменения химических потенциалов компонентов раствора в ходе изменения его состава при постоянстве давления и температуры связаны между собой уравнением Гиббса – Дюгема (уравнение (251), часть 1). Тогда объединение уравнений (251) (часть 1) и (30) даст

$$\nu_1 d \ln a_1 + \nu_2 d \ln a_2 = 0, \quad (93)$$

где ν_1 и ν_2 – числа молей растворителя и растворенного вещества, a_1 и a_2 – активности растворителя и растворенного вещества соответственно.

С другой стороны, учитывая тот факт, что сильный электролит полностью диссоциирует на ионы, и, считая таким образом, что раствор состоит из растворителя, катионов и анионов, запишем уравнение Гиббса – Дюгема в виде

$$v_1 d \ln a_1 + v_+ v_2 d \mu_+ + v_- v_2 d \mu_- = 0 \quad (94)$$

или

$$v_1 d \ln a_1 + v_+ v_2 d \ln a_+ + v_- v_2 d \ln a_- = 0. \quad (95)$$

Химический потенциал μ_1 молекул растворителя в растворе не зависит от того, рассматриваем ли мы соль как одну составную часть раствора или считаем катионы и анионы отдельными составными частями. Это видно, например, из уравнения:

$$\Delta \mu_1 = RT \ln \frac{P_1}{P_1^0}, \quad (96)$$

где $\Delta \mu_1$ – разность химических потенциалов молекул растворителя в растворе и чистом растворителе, P_1 и P_1^0 – давления насыщенного пара растворителя над раствором и чистым растворителем соответственно. Давление P_1 не зависит от того, в каком виде мы рассматриваем растворенное вещество. Поэтому величина $v_1 d \ln a_1$ одна и та же в уравнениях (93) и (95). Тогда, вычитая (93) из (95), и, сокращая v_2 , получаем

$$v_+ d \ln a_+ + v_- d \ln a_- - d \ln a_2 = 0 \quad (97)$$

или

$$d \ln \frac{a_+^{v_+} a_-^{v_-}}{a_2} = 0. \quad (98)$$

Уравнение (98) удобно переписать в виде

$$\frac{a_+^{v_+} a_-^{v_-}}{a_2} = const. \quad (99)$$

Величина *const* в уравнении (99) зависит от выбора стандартных состояний для a_+ , a_- и a_2 . Стандартные состояния для нахождения величин активностей a_+ и a_- соответствуют предельному разбавлению ($c_0 \rightarrow 0$), т.е. полной диссоциации электролита и отсутствию электростатического взаимодействия между ионами. Стандартное состояние для активности a_2 выбирается так, чтобы в уравнении (99) постоянная была равна единице. Иначе говоря

$$a_+^{v_+} a_-^{v_-} = a_2. \quad (100)$$

Так как не существует методов экспериментального определения значения a_+ и a_- в отдельности, то вводят среднюю ионную активность a_{\pm} , определяемую соотношением

$$a_{\pm} \equiv (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{1/v}, \quad (101)$$

где $v = v_+ + v_-$. Тогда

$$a_{\pm}^v = a_2. \quad (102)$$

Таким образом, мы имеем две величины, характеризующие активность растворенной соли. Первая из них – это *молярная активность* a_2 , т. е. активность соли, определяемая независимо от диссоциации, которая находится теми же экспериментальными методами и по тем же формулам, что и активность компонентов в неэлектролитах. Второй величиной является *средняя ионная активность* a_{\pm} . Обе величины однозначно связаны уравнением (102).

Введем теперь средние коэффициенты активности ионов γ_+ и γ_- с помощью уравнений

$$a_+ = \gamma_+ c_+ \quad (103)$$

и

$$a_- = \gamma_- c_-, \quad (104)$$

где c_+ и c_- – концентрации катионов и анионов соответственно. Введем также среднюю концентрацию ионов:

$$c_{\pm} \equiv (c_+^{v_+} c_-^{v_-})^{1/v}. \quad (105)$$

Тогда из (101), (103)–(105) получаем

$$a_{\pm} \equiv (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{1/v} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/v} (c_+^{v_+} c_-^{v_-})^{1/v} = \gamma_{\pm} c_{\pm}. \quad (106)$$

Таким образом, в растворах электролитов можно использовать средний коэффициент активности

$$\gamma_{\pm} \equiv (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/v}. \quad (107)$$

1.9.2. Теория сильных электролитов Дебая – Хюккеля

В теории сильных электролитов Дебая – Хюккеля исходным является следующее положение: ионы распределены в объеме раствора (в каждый данный момент) не хаотически, а в соответствии с законом кулоновского взаимодействия их. Каждый из ионов создает вокруг себя некоторое (в среднем сферически-симметричное) облако из ионов противоположного знака. Таким образом, в данной теории вводится понятие *ионной атмосферы*, имеющейся вокруг каждого иона. Потенциальная энергия взаимодействия ионов в облаке входит в величину энергии Гиббса раствора. Поэтому, рассчитав энергию взаимного притяжения ионов, можно вычислить ряд свойств электролитов. Рассмотрение ионной

атмосферы в излагаемом методе Дебая – Хюккеля проводится в рамках теории слабых растворов.

Потенциал электрического поля ψ_m вокруг какого-либо иона складывается из потенциала ψ центрального иона

$$\psi = \frac{ez}{Dr}, \quad (108)$$

где $e = 4.8 \cdot 10^{10}$ ед. СГС есть величина элементарного заряда, z – зарядовое число, D – диэлектрическая проницаемость, r (см) – радиальная координата, и потенциала ψ_a ионной атмосферы вокруг центрального иона:

$$\psi_m = \psi + \psi_a. \quad (109)$$

Рассмотрим статистическое распределение ионов в растворе вокруг какого-либо одного центрального иона. Для нахождения энергии электростатического взаимодействия центрального иона с ионной атмосферой нам потребуется найти потенциал ψ_m в любой точке пространства вокруг центрального иона. Этот суммарный потенциал определяется плотностью зарядов в данной точке и создается как центральным ионом, который считается неподвижным, так и остальными ионами, которые беспорядочно движутся. Если распределение электрического заряда в пространстве изменяется непрерывно от точки к точке, то зависимость потенциала поля от координат выражается уравнением Пуассона:

$$\Delta \psi_m = -\frac{4\pi\rho}{D}, \quad (110)$$

где ρ – плотность электрического заряда, Δ – оператор Лапласа.

Согласно формуле Больцмана (см. формулу (60), часть 1) концентрация ионов i -го сорта равна

$$n_i = \bar{n}_i \exp\left(-\frac{ez_i\psi_m}{kT}\right), \quad (111)$$

где \bar{n}_i – средняя плотность ионов i -го сорта в газе (так как вдали от центра плотность ионов должна переходить в среднюю плотность), z_i – зарядовое число иона. Тогда плотность зарядов, равную сумме зарядов всех сортов, можно представить в виде

$$\rho = \sum_i z_i e \bar{n}_i \exp\left(-\frac{z_i e \psi_m}{kT}\right). \quad (112)$$

Подставив (112) в уравнение Пуассона(110), получим

$$\Delta\psi_m = -\frac{4\pi}{D} \sum_i z_i e n_i^- \exp\left(-\frac{z_i e \psi_m}{kT}\right). \quad (113)$$

Поскольку ионная атмосфера обладает сферической симметрией, запишем уравнение (113) в сферических координатах с началом координат, совпадающим с положением центрального иона

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{\partial \psi_m}{\partial r} \right) = -\frac{4\pi}{D} \sum_i z_i e n_i^- \exp\left(-\frac{z_i e \psi_m}{kT}\right). \quad (114)$$

Воспользовавшись условием слабых растворов, разложим экспоненту в правой части в ряд, оставив только первые два члена разложения

$$\sum_i z_i e n_i^- \exp\left(-\frac{z_i e \psi_m}{kT}\right) = \sum_i z_i e n_i^- - \frac{e^2}{kT} \sum_i z_i^2 n_i^- \psi_m. \quad (115)$$

Из условия электронейтральности раствора следует

$$\sum_i z_i e n_i^- = 0. \quad (116)$$

Поэтому уравнение (114) принимает вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{\partial \psi_m}{\partial r} \right) = \frac{4\pi e^2}{DkT} \sum_i z_i^2 n_i^- \psi_m. \quad (117)$$

Введем следующее обозначение:

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{DkT} \sum_i z_i^2 n_i^-. \quad (118)$$

Величина κ^2 зависит от концентрации раствора и температуры, но не зависит от потенциала ψ_m . Величина κ имеет размерность обратной длины. Поэтому длину $1/\kappa$ можно рассматривать как характерный размер ионного облака, ее называют также дебаевским радиусом. Таким образом, уравнение (117) принимает вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{\partial \psi_m}{\partial r} \right) = \kappa^2 \psi_m. \quad (119)$$

Решением уравнения (119) является

$$\psi_m = A_1 \frac{\exp(-\kappa r)}{r} + A_2 \frac{\exp(\kappa r)}{r}, \quad (120)$$

где A_1 и A_2 – коэффициенты. Из условия $r = \infty$, $\psi_m = 0$ получаем: $A_2 = 0$. Для нахождения A_1 воспользуемся тем фактом, что раствор сильно разбавлен. Тогда расстояния между ионами очень велики по сравнению с их радиусами и ионы можно рассматривать как точки. Точечный ион зарядом ez , удаленный в бесконечно разбавленном растворе от других

ионов, имеет потенциал $\psi = \frac{ez}{Dr}$. Для очень малых значений r вблизи точечного иона потенциал ψ_m выражения (120) должен совпадать ψ . Т. е. при $r \rightarrow 0$ потенциал $\psi_m \rightarrow \frac{A_1}{r}$. В результате получаем

$$\frac{A_1}{r} = \frac{ez}{Dr}.$$

Откуда $A_1 = \frac{ez}{D}$ и

$$\psi_m = \frac{ez}{D} \frac{\exp(-\kappa r)}{r}. \quad (121)$$

Теперь, используя выражения (108), (109) и (121), получаем выражение для потенциала ионной атмосферы:

$$\psi_a = \psi_m - \psi = \frac{ez}{D} \left(\frac{1 - \exp(-\kappa r)}{r} \right).$$

Разложив экспоненту в ряд, и, ограничившись линейным членом разложения, получаем следующее выражение для потенциала поля ионной атмосферы, действующего на центральный ион:

$$\psi_a = -\frac{ez}{D} \kappa. \quad (122)$$

В теории Дебая – Хюккеля предполагается, что отклонение реального раствора от идеального обусловлено энергией взаимодействия ионов с ионной атмосферой. Таким образом, определив энергию электростатического взаимодействия, используя уравнение (34), можно получить выражение для коэффициента активности ионов i -го компонента.

1.9.3. Коэффициент активности в теории сильных электролитов

Как следует из уравнения (34), коэффициент γ_i активности ионов i -го компонента определяется выражением

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{kT} (\mu_i - \mu_i^{id}), \quad (123)$$

где химический потенциал μ_i^{id} соответствует воображаемому предельно разбавленному раствору. Для удобства в уравнении (123) используются химические потенциалы в расчете на одну растворенную молекулу (а не на 1 моль, как в уравнении (34)).

Предельно разбавленные растворы характеризуются тем, что теплоты разведения в этих растворах равны нулю, а коэффициенты активности

постоянны и не зависят от степени разведения. Все ионы в таком растворе полностью сольватированы и энергия их взаимодействия не зависит от разбавления. Очевидно, разность $\mu_i - \mu_i^{id}$ определяется электростатической энергией, приходящейся на 1 молекулу компонента i . Электростатическая потенциальная энергия центрального иона выражается в виде произведения его заряда на потенциал ионной атмосферы при $r=0$. Но если применять эти соображения к каждому иону, то каждый ион будет засчитываться дважды, один раз как центральный и второй раз как входящий в окружение некоторого другого. Таким образом, энергия электростатического взаимодействия, приходящаяся на единичный объем

$$U_q = \frac{1}{2} \sum_i \bar{n}_i e z_i \Psi_{a,i} = -\frac{1}{2} \sum_i \bar{n}_i \frac{(e z_i)^2}{D} \kappa = -\frac{e^3}{D^{3/2}} \sqrt{\frac{\pi}{kT}} \left(\sum_i z_i^2 \bar{n}_i \right)^{3/2}, \quad (124)$$

где $\Psi_{a,i}$ есть потенциал ионной атмосферы вокруг i -го иона. Внутренняя энергия связана со свободной энергией Гельмгольца соотношением (см. уравнение (208), часть 1)

$$U_q = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F_q}{T} \right) \right]_V,$$

где F_q - вклад электростатического взаимодействия в свободную энергию Гельмгольца, приходящуюся на единичный объем. Тогда, интегрируя уравнение (124), получаем

$$F_q = -\frac{2}{3} \frac{e^3}{D^{3/2}} \sqrt{\frac{\pi}{kT}} \left(\sum_i z_i^2 \bar{n}_i \right)^{3/2} + const,$$

где $const$ есть постоянная интегрирования. Учитывая, что раствор слабо отклоняется от идеального, представим энергию Гельмгольца единичного объема в виде

$$F = F^{id} + F_q = F^{id} - \frac{2}{3} \frac{e^3}{D^{3/2}} \sqrt{\frac{\pi}{kT}} \left(\sum_i z_i^2 \bar{n}_i \right)^{3/2} + const. \quad (125)$$

Постоянную интегрирования в (125) нужно положить равной нулю, так как при $T \rightarrow \infty$ должно выполняться $F = F^{id}$. Тогда уравнение (125) можно записать в виде

$$F - F^{id} = F^{id} - \frac{2}{3} \frac{e^3}{D^{3/2}} \sqrt{\frac{\pi}{kT}} \left(\sum_i z_i^2 \bar{n}_i \right)^{3/2},$$

или

$$\mu_i - \mu_i^{id} = \frac{\partial F}{\partial n_i} - \frac{\partial F^{id}}{\partial n_i} = -\frac{e^3 z_i^2}{D^{3/2}} \sqrt{\pi \sum_i z_i^2 \bar{n}_i}. \quad (126)$$

Подставляя (126) в (123), получаем

$$\ln \gamma_i = -\frac{e^3 z_i^2}{(DkT)^{3/2}} \sqrt{\pi \sum_i z_i^2 \bar{n}_i}. \quad (127)$$

Далее будет удобно ввести понятие *ионной силы* I раствора. *Ионной силой* (или *ионной крепостью*) раствора называется полусумма произведений концентрации каждого иона на квадрат его зарядового числа, взятая для всех ионов данного раствора

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \bar{n}_i. \quad (128)$$

С учетом (128), уравнение (127) принимает вид

$$\ln \gamma_i = -\frac{e^3 \sqrt{2\pi}}{(DkT)^{3/2}} z_i^2 \sqrt{I}. \quad (129)$$

Обозначив $A = \frac{e^3 \sqrt{2\pi}}{(DkT)^{3/2}}$, получаем в окончательном виде выражение

для коэффициента активности

$$\ln \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}. \quad (130)$$

Преимущество изложенного метода Дебая – Хюккеля состоит в его простоте и физической прозрачности. С другой стороны, уравнение (130) справедливо лишь для сильно разбавленных растворов, так как при выводе уравнения для потенциала ионной атмосферы были сделаны некоторые существенные математические упрощения и физические предположения. Уравнение (130) называется предельным уравнением Дебая – Хюккеля или первым приближением Дебая – Хюккеля. Коэффициент A зависит от температуры непосредственно и через диэлектрическую проницаемость D . Экспериментальные измерения показали, что при малых концентрациях раствора уравнение (130) хорошо отражает зависимость наклона прямой в координатах $\ln \gamma_i - \sqrt{I}$ от температуры и диэлектрической проницаемости. При больших концентрациях раствора уравнение (130) приводит к большим ошибкам. Одна из причин того, что уравнение (130) неприменимо при больших концентрациях, заключается в том, что в

методе Дебая – Хюккеля рассматривались точечные ионы. Учитывая невозможность бесконечного сближения ионов, Дебай и Хюккель ввели поправку в выражение для потенциала ионной атмосферы (см. уравнение (124))

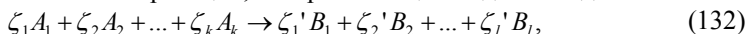
$$\psi_a = -\frac{ez}{D} \kappa \frac{1}{1+a\kappa}, \quad (131)$$

где a имеет размерность длины и может быть условно названо *средним эффективным диаметром ионов*. Величина a есть эмпирическая постоянная.

ГЛАВА 2 ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

2.1. Основы химической кинетики

Раздел «Химическая термодинамика» посвящен процессам химического превращения веществ (химическим реакциям), т. е. процессам, в ходе которых из одних химических веществ (реагентов) образуются другие химические вещества (продукты). Для записи химической реакции используют так называемое стехиометрическое уравнение химической реакции, которое в общем виде выглядит как



где A_1, A_2, \dots, A_k обозначают реагенты, B_1, B_2, \dots, B_l – продукты; величины $\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_k$ и $\zeta_1', \zeta_2', \dots, \zeta_l'$ являются целочисленными коэффициентами, называемыми стехиометрическими коэффициентами. Уравнение (132) является символической записью, которая показывает, что ζ_1 молекул реагента A_1 , ζ_2 молекул реагента A_2 , ..., ζ_k молекул реагента A_k , вступив в реакцию, образуют ζ_1' молекул продукта B_1 , ζ_2' молекул продукта B_2 , ..., ζ_l' молекул продукта B_l . Если реакция протекает в одну стадию, т. е. в результате непосредственного столкновения ζ_1 молекул вещества A_1 , ζ_2 молекул вещества A_2 , ..., и ζ_k молекул вещества A_k , образуются ζ_1' молекул продукта B_1 , ζ_2' молекул продукта B_2 , ..., и ζ_l' молекул продукта B_l , то такую реакцию называют *простой*, а сам акт непосредственного соударения молекул – элементарным актом химического превращения. Заметим, что вероятность одновременного соударения более трех молекул практически равна нулю, поэтому для простой реакции в правой части стехиометрического уравнения не может фигурировать более трех участников, т. е. сумма стехиометрических коэффициентов реагентов не может быть более трех. Если химическое превращение включает в себя две и более стадий, то такая реакция называется *сложной*. Совокупность стадий, через которые происходит превращение реагентов в продукты, называется кинетической схемой или механизмом химической реакции.

Скоростью ω_i химического превращения реагента A_i называется число молекул A_i , реагирующих в единицу времени в единичном объеме

$$\omega_i = -\frac{d[A_i]}{dt}, \quad (133)$$

где квадратными скобками $[A_i]$ обозначена концентрация реагента A_i . Поскольку в ходе реакции концентрация реагента убывает, в правой части

уравнения (133) стоит знак минус, чтобы скорость превращения была положительной. Как можно увидеть из стехиометрического уравнения (132), скорости расходования реагентов и образования продуктов связаны между собой очевидными соотношениями:

$$W = -\frac{1}{\zeta_1} \frac{d[A_1]}{dt} = -\frac{1}{\zeta_2} \frac{d[A_2]}{dt} = \dots = -\frac{1}{\zeta_k} \frac{d[A_k]}{dt} = \frac{1}{\zeta_1'} \frac{d[B_1]}{dt} = \frac{1}{\zeta_2'} \frac{d[B_2]}{dt} = \dots = \frac{1}{\zeta_l'} \frac{d[B_l]}{dt}, \quad (134)$$

где величина W называется скоростью химической реакции. Как видно из (134), для нахождения скорости реакции достаточно знать скорость превращения лишь одного из участников реакции.

Поскольку химическое превращение происходит в результате непосредственного соударения молекул, а частота соударений прямо пропорциональна концентрациям соударяющихся молекул, то скорость реакции есть функция концентраций реагирующих веществ. В общем случае связь скорости реакции с концентрацией реагентов выражается уравнением

$$W = k[A_1]^{n_1}[A_2]^{n_2}\dots[A_k]^{n_k}, \quad (135)$$

где k – константа скорости (или удельная скорость реакции), n_1 – порядок реакции по веществу A_1 , n_2 – порядок реакции по веществу A_2, \dots, n_k – порядок реакции по веществу A_k . Сумму порядков реакции по всем реагентам называют порядком реакции n (или общим порядком)

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_k. \quad (136)$$

Уравнение (135) называют кинетическим уравнением реакции или основным постулатом химической кинетики. Выражение (135) называют также *законом действующих масс*.

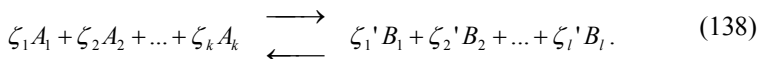
Если реакция простая, порядки по реагентам равны соответствующим целочисленным стехиометрическим коэффициентам:

$$n_1 = \zeta_1, \quad n_2 = \zeta_2, \quad \dots, \quad n_k = \zeta_k. \quad (137)$$

Если же реакция сложная, порядки по веществам не связаны напрямую со стехиометрическими коэффициентами, и могут быть, как целыми, так и дробными.

Реакция (132) записана как необратимая, т. е. подразумевается, что процесс идет только в прямом направлении. Иными словами, в ходе реакции молекулы реагентов превращаются в молекулы продуктов, а обратого превращения не происходит. В действительности же все реакции являются обратимыми, т. е. одновременно процесс идет как в прямом, так и в обратном направлениях. Однако если скорость обратной реакции много меньше скорости прямой, эту реакцию можно рассматривать как

необратимую. Стехиометрическое уравнение обратимой химической реакции в общем случае запишется в виде



Представим себе, что в начальный момент времени в системе присутствовали только реагенты. Тогда скорость W_+ прямой реакции будет описываться уравнением (135), а скорость W_- обратной реакции будет равна нулю, поскольку концентрации продуктов в этот момент времени равны нулю. По мере протекания прямой реакции в системе накапливаются продукты, и скорость обратной реакции становится отличной от нуля. С течением времени уменьшаются концентрации реагентов ввиду их расходования по прямой реакции и увеличиваются концентрации продуктов, т. е. скорость прямой реакции монотонно уменьшается, а скорость обратной реакции монотонно растет со временем. В конце концов скорость прямой реакции становится равной скорости обратной реакции:

$$W_+ = W_-. \quad (139)$$

Это состояние системы называется состоянием химического равновесия.

Рассмотрим в качестве примера простую обратимую реакцию, описываемую уравнением (138). Тогда условие равновесия (139) для такой реакции запишется в виде

$$k_+ [A_1]^{\zeta_1} [A_2]^{\zeta_2} \dots [A_k]^{\zeta_k} = k_- [B_1]^{\zeta_1'} [B_2]^{\zeta_2'} \dots [B_l]^{\zeta_l'}, \quad (140)$$

где k_+ и k_- – константы скорости прямой и обратной реакций соответственно. Перепишем уравнение (140) в виде

$$\frac{k_+}{k_-} = \frac{[B_1]^{\zeta_1'} [B_2]^{\zeta_2'} \dots [B_l]^{\zeta_l'}}{[A_1]^{\zeta_1} [A_2]^{\zeta_2} \dots [A_k]^{\zeta_k}}. \quad (141)$$

Введем обозначение $K_c = \frac{k_+}{k_-}$. Таким образом, получаем

$$K_c = \frac{[B_1]^{\zeta_1'} [B_2]^{\zeta_2'} \dots [B_l]^{\zeta_l'}}{[A_1]^{\zeta_1} [A_2]^{\zeta_2} \dots [A_k]^{\zeta_k}}. \quad (142)$$

Величину K_c будем называть константой равновесия химической реакции (138). Эта величина играет важную роль в термодинамике химического равновесия. Заметим, что мы получили эту величину чисто из кинетических соображений.

2.2. Условия химического равновесия

Изменение энергии Гиббса системы, в которой протекает химическая реакция (138), определяется уравнением

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i^{\text{реагенты}} \mu_i dv_i + \sum_j^{\text{продукты}} \mu_j dv_j', \quad (143)$$

где μ_i и μ_j обозначают химические потенциалы реагентов и продуктов, а dv_i и dv_j' – изменение чисел молей реагентов и продуктов соответственно. Величины $dv_1, \dots, dv_k, dv_1', \dots, dv_l'$ связаны между собой стехиометрическими соотношениями:

$$-\frac{dv_1}{\zeta_1} = -\frac{dv_2}{\zeta_2} = \dots = -\frac{dv_k}{\zeta_k} = \frac{dv_1'}{\zeta_1'} = \frac{dv_2'}{\zeta_2'} = \dots = \frac{dv_l'}{\zeta_l'} = d\chi. \quad (144)$$

Отношение $\frac{dv_1}{\zeta_1}$ одинаково для всех участников реакции и потому его

можно записать в виде дифференциала некоторой величины χ . Эта величина называется *химической переменной*. Она показывает изменение количества каждого компонента, измеренное в эквивалентных единицах.

Подставив уравнение (144) в (143), получаем

$$dG = -SdT + VdP + \left(\sum_j^{\text{продукты}} \mu_j \zeta_j' - \sum_i^{\text{реагенты}} \mu_i \zeta_i \right) d\chi. \quad (145)$$

При постоянных температуре и давлении уравнение (145) примет вид

$$(dG)_{T,P} = \left(\sum_j^{\text{продукты}} \mu_j \zeta_j' - \sum_i^{\text{реагенты}} \mu_i \zeta_i \right) d\chi. \quad (146)$$

Изменение энергии Гиббса в уравнении (146) можно представить как произведение обобщенной силы $\varphi = \left(\sum_j^{\text{продукты}} \mu_j \zeta_j' - \sum_i^{\text{реагенты}} \mu_i \zeta_i \right)$ на прирост обобщенной координаты $d\chi$. Таким образом, уравнение (146) можно записать

$$(dG)_{T,P} = \varphi d\chi. \quad (147)$$

Для реакции, протекающей самопроизвольно при постоянных давлении и температуре, $dG < 0$ и, следовательно, $\varphi < 0$, так как $d\chi$ по определению положительно. В состоянии равновесия функция $G = f(\chi)$ имеет минимальное значение и

$$\left(\frac{dG}{d\chi}\right)_{T,P} = \varphi = \left(\sum_j^{\text{продукты}} \mu_j \zeta_j' - \sum_i^{\text{реагенты}} \mu_i \zeta_i\right) = 0. \quad (148)$$

При равновесии результирующая обобщенная сила равна нулю, т. е. обобщенные силы прямой и обратной реакции равны между собой.

В случае, если объем и температура системы поддерживаются постоянными, можно записать уравнения, аналогичные (145)–(148), для свободной энергии Гельмгольца. В результате имеем

$$(dF)_{T,V} = \varphi d\chi, \quad (149)$$

где

$$\varphi = \left(\frac{dF}{d\chi}\right)_{T,V} = \sum_j^{\text{продукты}} \mu_j \zeta_j' - \sum_i^{\text{реагенты}} \mu_i \zeta_i \quad (150)$$

есть обобщенная сила. В случае равновесия

$$\left(\frac{dF}{d\chi}\right)_{T,V} = \varphi = 0. \quad (151)$$

2.3. Закон действующих масс

Рассмотрим условие химического равновесия для смеси идеальных газов. Запишем химический потенциал i -го компонента идеального газа в виде (см. уравнение (291), часть 1)

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i, \quad (152)$$

где P_i измеряется в единицах стандартного давления, и, потому, является величиной безразмерной. Подставив значение химического потенциала из уравнения (152) в уравнение (148), получим при равновесии

$$\left(\sum_j \mu_j^0 \zeta_j' - \sum_i \mu_i^0 \zeta_i\right) + RT \left(\sum_j \zeta_j' \ln P_{j,\text{равн}} - \sum_j \zeta_i \ln P_{i,\text{равн}}\right) = 0, \quad (153)$$

где индексы i и j по-прежнему относятся к реагентам и продуктам соответственно, индекс «равн» при давлении означает, что газовая смесь находится в состоянии химического равновесия. Далее опускаем индекс «равн» и заменяем сумму логарифмов логарифмом произведения

$$\ln \frac{\prod_j P_j^{\zeta_j'}}{\prod_i P_i^{\zeta_i}} = - \frac{\sum_j \mu_j^0 \zeta_j' - \sum_i \mu_i^0 \zeta_i}{RT} \quad (154)$$

или

$$\frac{\prod_j P_j^{\zeta_j'}}{\prod_i P_i^{\zeta_i}} = \exp\left(-\frac{\sum_j \mu_j^0 \zeta_j' - \sum_i \mu_i^0 \zeta_i}{RT}\right) = K_p(T). \quad (155)$$

Как видно из выражения (155), величина $K_p(T)$, выраженная через равновесные парциальные давления в идеальной газовой смеси, есть функция только температуры и не зависит от суммарного давления и парциальных давлений компонентов. При постоянной температуре $K_p(T) = \text{const}$. Уравнение (155) является *законом действующих масс*. Учитывая стехиометрическое уравнение реакции (138), запишем уравнение (155) в виде

$$K_p(T) = \frac{P_{B_1}^{\zeta_1'} P_{B_2}^{\zeta_2'} \dots P_{B_l}^{\zeta_l'}}{P_{A_1}^{\zeta_1} P_{A_2}^{\zeta_2} \dots P_{A_k}^{\zeta_k}}. \quad (156)$$

Величина $K_p(T)$ называется *константой химического равновесия* (или *константой равновесия*). Важно подчеркнуть, что в выражение (156) входят безразмерные парциальные давления, выраженные в единицах стандартного давления. Поэтому, в данном случае, константа равновесия является величиной безразмерной. Однако следует помнить, что зачастую константу равновесия выражают через размерные величины давления. В этом случае размерность K_p будет равна размерности давления в степени

$$\left(\sum_j \zeta_j' - \sum_i \zeta_i\right).$$

Имея дело с реальными газами, необходимо использовать для химического потенциала уравнение (296) (часть 1), которое мы запишем в виде

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i, \quad (157)$$

где f_i – фугитивность i -го компонента, выраженная в единицах стандартной фугитивности. Повторяя тот же путь, что и для идеальных газов, получаем константу равновесия для смеси реальных газов

$$K_f(T) = \frac{f_{B_1}^{\zeta_1'} f_{B_2}^{\zeta_2'} \dots f_{B_l}^{\zeta_l'}}{f_{A_1}^{\zeta_1} f_{A_2}^{\zeta_2} \dots f_{A_k}^{\zeta_k}}, \quad (158)$$

где f_{A_i} и f_{B_j} – фугитивности реагентов и продуктов соответственно.

Если реакция протекает в идеальном растворе, то химический потенциал i -го компонента раствора примет вид $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i$ (см. уравнение (18)), где c_i есть концентрация i -го компонента, измеряемая в единицах стандартной концентрации. Тогда, аналогично тому, как было проделано для газовых смесей, получаем константу равновесия

$$K_c(T) = \frac{c_{B_1}^{\zeta_1'} c_{B_2}^{\zeta_2'} \dots c_{B_l}^{\zeta_l'}}{c_{A_1}^{\zeta_1} c_{A_2}^{\zeta_2} \dots c_{A_k}^{\zeta_k}}, \quad (159)$$

где c_{A_i} и c_{B_j} – концентрации реагентов и продуктов соответственно. Так же как и в случае давления, зачастую концентрацию в уравнение (159) подставляют в размерных единицах (см. уравнение (142)). Тогда размерность константы равновесия будет равна размерности концентрации в степени $\left(\sum_j \zeta_j' - \sum_i \zeta_i \right)$.

В случае реального раствора мы должны в уравнениях для химического потенциала вместо концентрации подставить активность (см. уравнение (30)). Тогда константа равновесия примет вид

$$K_a(T) = \frac{a_{B_1}^{\zeta_1'} a_{B_2}^{\zeta_2'} \dots a_{B_l}^{\zeta_l'}}{a_{A_1}^{\zeta_1} a_{A_2}^{\zeta_2} \dots a_{A_k}^{\zeta_k}}, \quad (160)$$

где a_{A_i} и a_{B_j} – активности реагентов и продуктов соответственно.

Связь между константами $K_p(T)$ и $K_c(T)$, выраженными в размерных единицах, легко установить, используя закон Клапейрона – Менделеева (см. уравнение (3), часть 1)

$$K_p = \frac{P_{B_1}^{\zeta_1'} P_{B_2}^{\zeta_2'} \dots P_{B_l}^{\zeta_l'}}{P_{A_1}^{\zeta_1} P_{A_2}^{\zeta_2} \dots P_{A_k}^{\zeta_k}} = \frac{c_{B_1}^{\zeta_1'} c_{B_2}^{\zeta_2'} \dots c_{B_l}^{\zeta_l'}}{c_{A_1}^{\zeta_1} c_{A_2}^{\zeta_2} \dots c_{A_k}^{\zeta_k}} (RT)^{((\zeta_1' + \dots + \zeta_l') - (\zeta_1 + \dots + \zeta_k))} = \quad (161)$$

$$K_c (RT)^{((\zeta_1' + \dots + \zeta_l') - (\zeta_1 + \dots + \zeta_k))}.$$

2.4. Энергия Гиббса реакции

Энергией Гиббса реакции $(\Delta G)_{T,P}$ называется изменение энергии Гиббса системы (при постоянных давлении и температуре) при химическом превращении такого числа молей реагентов, которое соответствует стехиометрическим коэффициентам

$$(\Delta G)_{T,P} = \left(\frac{dG}{d\chi} \right)_{T,P} \Delta\chi \Big|_{\Delta\chi=1} = \left(\sum_j^{\text{продукты}} \mu_j \zeta_j' - \sum_i^{\text{реагенты}} \mu_i \zeta_i \right). \quad (162)$$

Как видно из (162), энергия Гиббса реакции есть изменение изобарно-изотермического потенциала при $\Delta\chi = 1$. Аналогичным образом можно получить выражение для энергии Гельмгольца реакции, которая является изменением изохорно-изотермического потенциала системы при

химическом превращении такого числа молей реагентов, которое соответствует стехиометрическим коэффициентам

$$(\Delta F)_{T,V} = \left(\sum_j^{\text{продукты}} \mu_j \zeta_j' - \sum_i^{\text{реагенты}} \mu_i \zeta_i \right) = (\Delta G)_{T,P}. \quad (163)$$

Рассмотрим обратимую реакцию (138), протекающую в смеси идеальных газов при постоянных давлении и температуре. Используя уравнение (152) для химического потенциала компонентов идеального газа, получаем

$$(\Delta G)_{T,P} = \left(\sum_j \mu_j^0 \zeta_j' - \sum_i \mu_i^0 \zeta_i \right) + RT \left(\sum_j \zeta_j' \ln P_j - \sum_j \zeta_i \ln P_i \right). \quad (164)$$

Первый член правой части уравнения (164) не зависит от условий протекания реакции, и, как видно из уравнений (153)–(155), он равен:

$$\left(\sum_j \mu_j^0 \zeta_j' - \sum_i \mu_i^0 \zeta_i \right) = -RT \ln K_P(T). \quad (165)$$

Тогда энергия Гиббса реакции запишется в виде

$$(\Delta G)_{T,P} = RT \left[-\ln K_P(T) + \left(\sum_j \zeta_j' \ln P_j - \sum_j \zeta_i \ln P_i \right) \right] \quad (166)$$

или

$$(\Delta G)_{T,P} = RT \left[\ln \left(\frac{P_{B_1}^{\zeta_1'} P_{B_2}^{\zeta_2'} \dots P_{B_l}^{\zeta_l'}}{P_{A_1}^{\zeta_1} P_{A_2}^{\zeta_2} \dots P_{A_k}^{\zeta_k}} \right) - \ln K_P(T) \right]. \quad (167)$$

Аналогичным образом для процессов, протекающих при $V = const$ и $P = const$, получаем

$$(\Delta F)_{T,V} = RT \left[\ln \left(\frac{c_{B_1}^{\zeta_1'} c_{B_2}^{\zeta_2'} \dots c_{B_l}^{\zeta_l'}}{c_{A_1}^{\zeta_1} c_{A_2}^{\zeta_2} \dots c_{A_k}^{\zeta_k}} \right) - \ln K_c(T) \right]. \quad (168)$$

Уравнения (167) и (168) называются уравнениями изотермы химической реакции или уравнениями Вант–Гоффа.

В термодинамике используется понятие стандартной энергии Гиббса реакции (ΔG_T^0) , которая равна изобарно-изотермическому потенциалу реакции, в которой все участники реакции находятся в своих стандартных состояниях. В этом случае в смеси газов парциальные давления (в единицах стандартного давления) для всех участников реакции равны 1. Тогда первое слагаемое в квадратных скобках уравнения (167) становится равным нулю

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_P(T). \quad (169)$$

Аналогичным образом для стандартной энергии Гельмгольца реакции получаем

$$\Delta F_T^0 = -RT \ln K_c(T). \quad (170)$$

Тогда уравнения (167) и (168) переписуются в виде

$$(\Delta G)_{T,P} = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{P_{B_1}^{\zeta_1'} P_{B_2}^{\zeta_2'} \dots P_{B_l}^{\zeta_l'}}{P_{A_1}^{\zeta_1} P_{A_2}^{\zeta_2} \dots P_{A_k}^{\zeta_k}} \right), \quad (171)$$

$$(\Delta F)_{T,V} = \Delta F_T^0 + RT \ln \left(\frac{c_{B_1}^{\zeta_1'} c_{B_2}^{\zeta_2'} \dots c_{B_l}^{\zeta_l'}}{c_{A_1}^{\zeta_1} c_{A_2}^{\zeta_2} \dots c_{A_k}^{\zeta_k}} \right). \quad (172)$$

Таким образом, зная константу равновесия реакции, или стандартную энергию Гиббса (Гельмгольца) из справочника, можно определить направление, в котором будет протекать самопроизвольная реакция.

2.5. Тепловой эффект реакции. Зависимость константы равновесия от температуры

Химическая реакция сопровождается поглощением или выделением тепла. В первом случае говорят об эндотермической, а во втором – об экзотермической реакции. Тепловой эффект реакции зависит от условий, в которых она происходит. Поэтому надо различать тепловые эффекты реакции, происходящей при постоянном объеме или при постоянном давлении. Если реакция протекает при постоянном объеме, то теплота реакции будет равна изменению внутренней энергии системы ΔU в ходе реакции (см. уравнение (107), часть 1). Если реакция протекает при постоянном давлении и совершается только работа объемного расширения, то теплота реакции будет равна изменению энтальпии реакции ΔH (см. уравнение (108), часть 1). Величина ΔH равна изменению энтальпии системы (при постоянных давлении и температуре) при химическом превращении такого числа молей реагентов, которое соответствует стехиометрическим коэффициентам. Как было показано в уравнении (214) (часть 1), энтальпия выражается через свободную энергию Гиббса следующим образом:

$$H = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_P. \quad (173)$$

Поэтому теплота реакции будет связана с энергией Гиббса реакции следующим соотношением:

$$Q_p = \Delta H = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{(\Delta G)_{T,P}}{T} \right). \quad (174)$$

Подставляя уравнение (171) в (174), и, учитывая (169), получаем

$$Q_p = \Delta H = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_T^0}{T} + R \ln \left(\frac{P_{B_1}^{\zeta_1'} P_{B_2}^{\zeta_2'} \dots P_{B_i}^{\zeta_i'}}{P_{A_1}^{\zeta_1} P_{A_2}^{\zeta_2} \dots P_{A_k}^{\zeta_k}} \right) \right) = RT^2 \frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T}. \quad (175)$$

Таким образом, зависимость константы равновесия от температуры определяется выражением

$$\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (176)$$

Интегрируя уравнение (176), получаем:

$$\ln K_p(T) = \int \frac{\Delta H}{RT^2} dT. \quad (177)$$

Как показано в разделе 4.3 (часть 1), зависимость теплового эффекта от температуры определяется разностью теплоемкостей продуктов и реагентов. Если эта разность невелика, можно считать тепловой эффект независимым от температуры. Тогда, интегрируя уравнение (177), получим

$$\ln K_p(T) = -\frac{\Delta H}{RT} + const, \quad (178)$$

где *const* есть постоянная интегрирования, или

$$K_p(T) = A \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (179)$$

где *A* – константа.

Аналогичные уравнения можно записать для константы равновесия K_c

$$\frac{\partial \ln K_c(T)}{\partial T} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (180)$$

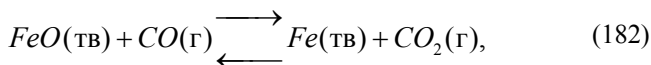
или, если разность между величинами теплоемкостей продуктов и реагентов невелика

$$K_c(T) = B \exp\left(-\frac{\Delta U}{RT}\right), \quad (181)$$

где *B* – константа.

2.6. Гетерогенные химические равновесия

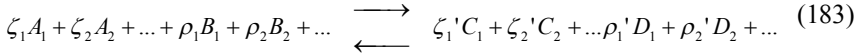
Гетерогенными химическими равновесиями называются равновесные состояния для реакций, участники которых находятся в нескольких фазах. Примером может служить следующее равновесие:



(две твердые и две газообразная фазы). Условие химического равновесия (см. уравнение (148)) сохраняет свое значение и для гетерогенного

химического равновесия. Исходя из этого условия, найдем выражение закона действующих масс для гетерогенного равновесия.

Допустим, что вещества A_i являются компонентами газовой смеси с парциальными давлениями P_i и вещества B_j – компоненты растворов (одного или нескольких жидких или твердых) с концентрациями c_j . Тогда уравнение реакции запишется в виде



Для простоты будем считать, что мы имеем дело с идеальными растворами. Для удобства дальнейших рассуждений разобьем сумму химических потенциалов на две группы – для газообразных участников (обозначаемых индексом i и j) и для компонентов жидких и твердых растворов (обозначаемых индексом m и n). Тогда условие равновесия будет иметь вид

$$\sum_j^{\text{продукты}} (\mu_j \zeta_j' + \mu_n \rho_n') - \sum_i^{\text{реагенты}} (\mu_i \zeta_i + \mu_m \rho_m) = 0, \quad (184)$$

где $\zeta_i, \zeta_j', \rho_m, \rho_n'$ – стехиометрические коэффициенты. Подставив в (184) выражения для химических потенциалов идеальных газовых смесей и растворов, получим

$$\left(\sum_j (\mu_j^0 \zeta_j' + \mu_n^0 \rho_n') - \sum_i (\mu_i^0 \zeta_i + \mu_m^0 \rho_m) \right) + RT \left(\sum_j (\zeta_j' \ln P_j + \rho_n' \ln c_j) - \sum_i (\zeta_i \ln P_i + \rho_m \ln c_m) \right) = 0 \quad (185)$$

или

$$\frac{P_{C_1}^{\zeta_1'} P_{C_2}^{\zeta_2'} \dots c_{D_1}^{\rho_1'} c_{D_2}^{\rho_2'} \dots}{P_{A_1}^{\zeta_1} P_{A_2}^{\zeta_2} \dots c_{B_1}^{\rho_1} c_{B_2}^{\rho_2} \dots} = \exp \left(\sum_j (\mu_j^0 \zeta_j' + \mu_n^0 \rho_n') - \sum_i (\mu_i^0 \zeta_i + \mu_m^0 \rho_m) \right) = f(T), \quad (186)$$

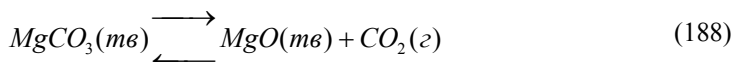
где $f(T)$ обозначает некоторую функцию температуры. Таким образом, константа равновесия есть функция только температуры

$$K_{Pc} = \frac{P_{C_1}^{\zeta_1'} P_{C_2}^{\zeta_2'} \dots c_{D_1}^{\rho_1'} c_{D_2}^{\rho_2'} \dots}{P_{A_1}^{\zeta_1} P_{A_2}^{\zeta_2} \dots c_{B_1}^{\rho_1} c_{B_2}^{\rho_2} \dots} = f(T). \quad (187)$$

Уравнение (187) представляет собой наиболее общее выражение закона действия масс для химических реакций, протекающих между веществами, находящимися в разных фазовых состояниях.

Очень часто твердые, а иногда и жидкие фазы, участвующие в реакции, являются практически чистыми индивидуальными соединениями, химический потенциал которых зависит только от температуры. При постоянной температуре эти химические потенциалы могут быть включены в константу равновесия выражения (187). Если так обстоит дело для всех конденсированных фаз, участвующих в реакции, то уравнение (187) будет включать только давления газообразных участников реакции, а характеристики конденсированных участников не входят в явном виде в эти уравнения.

Продемонстрируем последнее заявление на следующем примере равновесия твердых и газообразной фаз. Пусть обратимая реакция



протекает при внешнем давлении 1 атм. (например, в среде инертного газа). Карбонат и оксид магния не образуют твердых растворов. Поэтому энергия Гиббса реакции

$$(\Delta G)_{T,P} = \mu_{\text{MgO}} + \mu_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{MgCO}_3} = \mu_{\text{MgO}} + \mu_{\text{CO}_2}^o + RT \ln P_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{MgCO}_3}. \quad (189)$$

Поскольку внешнее давление равно 1 атм., то карбонат и оксид магния находятся в своих стандартных состояниях, т. е. $\mu_{\text{MgO}} = \mu_{\text{MgO}}^o$ и

$\mu_{\text{MgCO}_3} = \mu_{\text{MgCO}_3}^o$. Учитывая условие равновесия $(\Delta G)_{T,P} = 0$, получаем

$$(\Delta G)_{T,P} = \mu_{\text{MgO}}^o + \mu_{\text{CO}_2}^o - \mu_{\text{MgCO}_3}^o + RT \ln P_{\text{CO}_2} = \Delta G_T^o + RT \ln P_{\text{CO}_2} = 0 \quad (190)$$

или

$$\Delta G_T^o = -RT \ln P_{\text{CO}_2}. \quad (191)$$

Принимая во внимание уравнение (169), получим из (191)

$$K_p(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^o}{RT}\right) = P_{\text{CO}_2}. \quad (192)$$

Действительно, в константу равновесия входит только парциальное давление газообразного участника реакции.

ГЛАВА 3 ТЕОРИЯ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

3.1. Основные определения

Равновесное состояние гомогенной системы определяется заданием каких-либо двух термодинамических величин, например, объема V и энергии U . Однако нет никаких оснований утверждать, что при всякой заданной паре значений V и U термодинамическому равновесию будет соответствовать именно гомогенное состояние системы. Может оказаться, что при данных объеме и энергии система в состоянии равновесия не будет гомогенной, а распадется на две или более соприкасающиеся однородные части, находящиеся в различных состояниях. Такие состояния вещества, которые могут существовать одновременно в равновесии друг с другом, соприкасаясь между собой, называются фазами.

Таким образом, *фазой* называется совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых во всех точках по составу и по всем химическим и физическим свойствам (не зависящим от количества) и отделенных от других частей некоторой поверхностью. Данное определение фазы верно при условии, что внешние поля отсутствуют или их напряженность одинакова во всех точках системы. Это условие будем считать выполненным во всех дальнейших выводах. Каждая фаза гомогенна, но не непрерывна, т. е. может существовать из множества кристаллов или капель. Поверхности раздела фаз образуются некоторым количеством молекул, расположенных на границе области, заполненной данной фазой. Молекулы, образующие поверхностный слой, находятся в особых условиях, вследствие чего поверхностный слой обладает свойствами (например, избыточной внутренней энергией), не присущими веществу, находящемуся в глубине фазы. В классической термодинамике фазовых равновесий рассматриваются макроскопические фазы, так, что доля поверхностных молекул пренебрежимо мала, по сравнению с молекулами, находящимися в объеме фазы. Поэтому поверхностными свойствами можно пренебречь по сравнению с объемными. Таким образом, в классической теории считается, что каждая фаза однородна вплоть до бесконечно тонкой границы раздела. Другими словами, в классической теории фазовых равновесий не рассматриваются поверхностные свойства. Эти свойства мы рассмотрим позже.

Каждое вещество, которое может быть выделено из системы и существовать отдельно, называется *составляющим веществом* системы. Так, например, в водном растворе хлористого натрия составляющими веществами являются H_2O и $NaCl$; ионы Cl^- и Na^+ не могут быть причислены к составляющим веществам, хотя и существуют в растворах в виде отдельных частиц. Количество каждого из составляющих веществ,

входящих в систему, в которой отсутствуют химические реакции, не зависит от количества других веществ. Состав фаз равновесной системы в этом случае определяется концентрациями всех составляющих веществ. Если же в системе протекают химические реакции, то количества составляющих веществ, входящих в равновесную систему, зависят друг от друга, и состав фаз равновесной системы можно определить, зная концентрации лишь некоторых составляющих веществ, концентрации остальных веществ можно выразить из первых через математические уравнения. Составляющие вещества, концентрации которых определяют состав фаз данной равновесной системы, называются *независимыми составляющими веществами* или *компонентами* системы. В качестве компонентов могут быть выбраны любые составляющие вещества.

Свойства системы определяются не тем, какие составляющие вещества выбраны в качестве компонентов, а их числом, т. е. *числом компонентов*. Число компонентов или совпадает с числом составляющих веществ (при отсутствии химических реакций), или меньше его. Но и в последнем случае число компонентов – величина вполне определенная, зависящая от свойств системы.

Число компонентов k равняется числу составляющих веществ системы минус число g уравнений, связывающих концентрации (парциальные давления) этих веществ в равновесной системе. Иными словами: число компонентов есть наименьшее число составляющих веществ, достаточное для построения системы с любым допустимым составом фаз.

Таким образом, из определений компонента и числа компонентов следует, что:

- Каждый компонент может меняться и существовать независимо от других компонентов.
- Не все составные части системы учитываются при расчете числа компонентов (такие частицы, как H_3O^+ , OH^- , Na^+ , Cl^- не являются ни компонентами, ни составляющими веществами).
- Если вещества, образующие систему не взаимодействуют друг с другом, то число компонентов равно числу R веществ в системе. При химических взаимодействиях величина k меньше R на число связей g :

$$k = R - g \quad (193)$$

Простейшей однофазной многокомпонентной системой является смесь газов, составленная, например, из водорода, аргона и азота при комнатной температуре. В этой системе невозможны никакие химические реакции, а потому равновесная смесь осуществима при любых концентрациях каждого из составляющих веществ; следовательно, число компонентов, т. е. число независимых составляющих веществ, равно общему числу составляющих веществ.

Если система состоит из газообразных веществ, реагирующих друг с другом, например, из водорода, иода и йодистого водорода



то при равновесии концентрации составляющих веществ подчиняются уравнению

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}, \quad (195)$$

где K_c – константа равновесия. Поскольку концентрации связаны одним уравнением, число связей $g = 1$. Поэтому число компонентов $k = 3 - 1 = 2$. В этом случае состав равновесной системы определится концентрациями только двух произвольно взятых веществ, тогда как концентрация третьего вещества будет иметь строго определенное значение. Иными словами, в системе имеется только два независимых составляющих вещества или два компонента. Физический смысл найденного числа компонентов заключается в том, что, имея любые два из перечисленных трех веществ, можно получить равновесную систему с помощью обратимой химической реакции.

Если концентрации $[H_2]$, $[I_2]$ и $[HI]$ связаны двумя уравнениями, например, уравнением (195) и

$$[H_2] = [I_2] \quad (196)$$

($g = 2$), то число независимых концентраций равно $k = 3 - 2 = 1$, т. е. число компонентов равно единице. Другими словами, при наличии двух уравнений в данной системе имеется лишь одно независимое составляющее вещество. Действительно, система может быть построена из одного йодистого водорода, который, распадаясь, будет давать одинаковые концентрации иода и водорода, так что при равновесии будут удовлетворены оба уравнения.

Важным параметром в термодинамике фазовых равновесий является число степеней свободы (C) – число термодинамических параметров, определяющих состояние системы, которые можно менять произвольно (независимо друг от друга) без изменения числа фаз в системе. К таким параметрам относят внешние факторы (температуру, давление) и внутренние (концентрации компонентов). По числу степеней свободы системы подразделяют на инвариантные ($C = 0$), моновариантные ($C = 1$), бивариантные ($C = 2$) и т. д. Термин «число степеней свободы системы» часто заменяют кратким термином «*вариантность*» системы. Примером моновариантной системы является насыщенный раствор соли при постоянном давлении. Каждой произвольно выбранной температуре

соответствует строго определенной концентрации насыщенного раствора, что означает, что система имеет одну степень свободы.

3.2. Правило фаз Гиббса

Рассмотрим равновесие двух фаз. Прежде всего, для этих двух фаз должно выполняться условие *теплового равновесия*, т. е. должно быть достигнуто такое состояние, при котором отсутствуют макроскопические тепловые потоки. Это тепловое равновесие характеризуется равенством температур T_1 и T_2 обеих фаз:

$$T_1 = T_2. \quad (197)$$

Кроме того, должно выполняться условие *механического равновесия*, что соответствует равенству давлений по разные стороны границы раздела соприкасающихся фаз:

$$P_1 = P_2. \quad (198)$$

Равенство давлений есть следствие равенства сил, с которыми обе фазы действуют друг на друга. Строго говоря, условие равенства давлений справедливо лишь для макроскопических фаз, когда радиус кривизны поверхности можно считать равным ∞ . В противном случае разность давлений будет подчиняться уравнению типа Лапласа, которое мы будем более подробно обсуждать в части 3 данного курса.

Наконец, должно выполняться условие равенства химических потенциалов компонентов обеих фаз. Если потенциалы выражены как функции от давления и температуры, то, обозначая равные друг другу температуры и давления обеих фаз через T и P , мы получим в общем виде уравнение для химических потенциалов некоторого компонента в фазах 1 и 2:

$$\mu^{(1)}(P, T) = \mu^{(2)}(P, T), \quad (199)$$

(где верхние индексы обозначают номер фазы), откуда давление и температура находящихся в равновесии фаз могут быть выражены как функции друг друга. Таким образом, две фазы могут находиться в равновесии друг с другом не при любых давлении и температуре; задание одной из этих величин однозначно определяет вторую. Если откладывать на осях координат давление и температуру, то точки, в которых возможно равновесие фаз, будут лежать на некоторой кривой (кривой равновесия фаз). При этом точки, лежащие по обе стороны этой кривой, будут представлять собой однородные состояния тела. Если же температура и давление соответствуют некоторой точке кривой равновесия, наблюдается расслоение фаз. Заметим, что в некоторых случаях система может оставаться однородной (отсутствие расслоения фаз) даже если давление и температура соответствуют точке на кривой равновесия. Такое состояние называется метастабильным. Рано или поздно система перейдет из

метастабильного состояния в самое стабильное, в котором имеет место расслоение фаз.

Таким образом, если мы имеем f фаз в системе, то условия теплового и механического равновесия будут означать равенство температуры и давления во всех фазах. Обозначая по-прежнему верхними индексами номер фазы, получим

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(f)}, \quad (200)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(f)}. \quad (201)$$

Пусть у нас в системе присутствуют k компонентов. Тогда условия равенства химических потенциалов каждого компонента в каждой фазе могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(f)}, \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(f)}, \\ &\dots \end{aligned} \quad (202)$$

$$\mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \dots = \mu_k^{(f)}.$$

Ряды равенств (200) и (201) представляют собой ряды тождеств, поскольку давление и температура являются независимыми переменными, определяющими состояние системы. Ряды равенств (202) не представляют собой рядов тождеств, так как химический потенциал одного и того же компонента в различных фазах описывается различными функциями концентраций, температуры и давления. Поэтому можно составлять независимые уравнения, т. е. каждое из равенств $\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}$, $\mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)}$ и т. д. будет независимым уравнением.

Определим сначала число уравнений, образующих систему независимых уравнений, составленных на основании рядов равенств (202), и число независимых переменных, охватываемых этими уравнениями. Каждая строка системы равенств (202) позволяет составить $(f - 1)$ независимых уравнений. Всякое другое уравнение, отражающее равенство двух химических потенциалов, входящих в эту строку, может быть получено комбинацией уже имеющихся $(f - 1)$ уравнений, а потому не будет независимым уравнением. Число строк в системе равенств равно k , а потому общее число независимых уравнений равно $k(f - 1)$.

Независимыми переменными, входящими в данную систему уравнений, являются температура, давление и концентрации компонентов. В каждой фазе имеется k компонентов, но задавшись произвольными значениями температуры и давления, мы уже не можем выбирать произвольно концентрации всех без исключения компонентов; концентрация одного из компонентов должна принимать строго

определенное значение. Рассмотрим, например, смесь нескольких, не реагирующих между собой газов. При заданной температуре и заданном общем давлении можно произвольно, разумеется, в пределах общего заданного давления, выбирать концентрации всех газов, кроме одного. Концентрация последнего газа должна в точности соответствовать парциальному давлению, равному разности между общим давлением и суммой остальных парциальных давлений. В случае жидких систем точно так же концентрации всех компонентов, кроме последнего, можно выбирать произвольно, концентрация же последнего компонента определяется однозначно. Таким образом, число независимых концентраций в каждой фазе равно $(k - 1)$, а общее число независимых концентраций во всех фазах составляет $f(k - 1)$. Кроме того, независимыми переменными являются давление и температура, откуда общее число независимых переменных, охватываемых системой уравнений, полученных из равенств (202), равно $f(k - 1) + 2$.

Если число независимых переменных равно числу уравнений, их связывающих, т. е.

$$k(f - 1) = f(k - 1) + 2, \quad (203)$$

то каждое независимое переменное принимает некоторое строго определенное значение и вся система может существовать только при этом единственно возможном сочетании значений температуры, давления и концентраций компонентов во всех фазах. Это означает, что мы не можем изменить ни один из указанных параметров, не изменив число фаз в системе. Таким образом, условию (203) соответствует инвариантная система ($C = 0$).

Если же число уравнений меньше числа независимых переменных, то разность числа независимых переменных и числа уравнений $(f(k - 1) + 2) - (k(f - 1))$ представляет собой число переменных, которым можно придавать произвольные значения при имеющемся числе уравнений, а, следовательно, и при данном числе фаз, поскольку число уравнений определяется числом фаз. Эта разность есть не что иное, как число степеней свободы C равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только давление и температура:

$$C = (f(k - 1) + 2) - (k(f - 1)). \quad (204)$$

Уравнение (204) после преобразования принимает вид:

$$f + C = k + 2. \quad (205)$$

Выражение (205) есть *уравнение Гиббса* или *правило фаз Гиббса*, которое может быть сформулировано следующим образом: число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только давление и температура, равно числу компонентов системы плюс два, минус число фаз.

Если условия существования системы определяются, кроме давления и температуры, еще каким-либо внешним фактором, например, электрическим потенциалом, то число независимых переменных возрастает на единицу и уравнение Гиббса принимает вид

$$f + C = k + 3. \quad (206)$$

Если же некоторые из параметров состояния системы поддерживаются постоянными, например, $T = const$, то число независимых переменных уменьшается, и уравнение (205) принимает вид

$$f + C = k + 1. \quad (207)$$

Уравнение Гиббса выведено при условии, что каждое из составляющих веществ может беспрепятственно переходить из одной фазы в другую. Поэтому оно неприменимо к системам, состоящим из растворов, разделенных перегородками, проницаемыми для одних и непроницаемыми для других веществ.

3.3. Однокомпонентные системы

В однокомпонентных системах отдельные фазы представляют собой одно и то же вещество в различных агрегатных состояниях. Если вещество может давать различные кристаллические модификации, то каждая модификация представляет собой отдельную фазу. Для однокомпонентных систем для случая, когда внешними независимыми переменными являются давление и температура, правило фаз Гиббса (205) принимает вид

$$C = 1 + 2 - f = 3 - f. \quad (208)$$

При минимальном числе степеней свободы $C_{min} = 0$ (система инвариантна), как следует из (208), $f = 3$. Другими словами, в равновесной однокомпонентной системе могут сосуществовать максимально три фазы (т, ж, г). Максимальным числом C_{max} степеней свободы система обладает при минимальном числе фаз, которое не может быть меньше единицы. Следовательно, $C_{max} = 3 - 1 = 2$. Этими степенями свободы являются давление и температура.

В случае однокомпонентной системы в уравнения состояния входят три переменные: например, температура T , давление P и концентрация c ; или T , P и мольный объем v . Любые две из них можно рассматривать как независимые переменные, а третью как их функцию. В большинстве случаев в качестве независимых переменных принимают температуру и давление. Откладывая значения этих двух переменных по двум осям прямоугольной системы координат, получаем двумерную (плоскую) диаграмму, каждая точка на плоскости которой выражает условия (представляет сочетание температуры и давления), при которых находится система. Это позволяет разбить всю плоскую диаграмму на несколько

областей, каждая из которых охватывает все возможные сочетания T и P , отвечающие равновесному существованию определенной фазы. Другими словами, на диаграмме состояния каждой фазе соответствует часть плоскости, которую называют полем фазы. Поле фазы изображает область существования фазы. Линии пересечения плоскостей отражают область сосуществования фаз.

Пример плоской диаграммы состояния в координатах $P - T$ приведен на рис. 13. На диаграмме кривыми OA , OB и OC отделены друг от друга три поля – равновесное твердое тело (кристаллическая фаза), жидкость и пар соответственно. Каждое из этих полей отвечает условиям равновесного существования соответствующей фазы. Кривые OA , OB и OC являются кривыми равновесия твердое тело – жидкость, жидкость – пар и пар – твердое тело соответственно. Точка K на кривой OB является критической точкой.

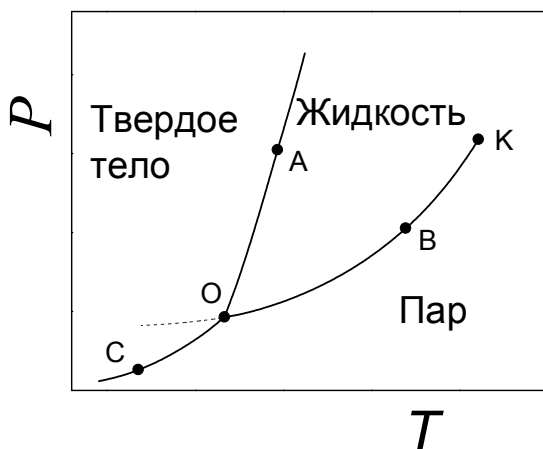


Рис. 13. Плоская диаграмма состояния в координатах $P - T$

Пограничные линии OA , OB и OC принадлежат обоим соприкасающимся полям, и каждая точка на этих линиях может отвечать как совместному существованию обеих фаз, так и наличию только одной из фаз. Последний случай означает, что переход еще не начинался или уже завершен, и потому, система представляет собою только одну фазу. Необходимо помнить, что всякий фазовый переход при постоянных T и P сопровождается изменением энтальпии системы, а потому, например, в точке A жидкость и кристаллы сосуществуют лишь в том случае, если энтальпия системы выше энтальпии твердого состояния, но ниже

энтальпии жидкого состояния, иными словами, когда фазовый переход еще не завершен. Правило фаз Гиббса для кривых равновесия фаз ОА, ОВ и ОС запишется в виде $C = 3 - 2 = 1$, т. е. мы можем произвольно менять любой из внешних параметров (T или P) без изменения числа фаз. При этом другой параметр будет подстраиваться под первый в соответствии с функциями $P(T)$, графическими изображениями которых являются кривые равновесия фаз.

В точке O , где сходятся все три пограничные линии, возможно равновесное сосуществование как одновременно всех трех фаз, так и сосуществование любых двух фаз и наличие только одной из фаз.

Таким образом, плоская диаграмма состояния однокомпонентной системы позволяет определить возможное число и характер фаз при выбранных условиях. Но плоская диаграмма никак не отражает объем системы, а следовательно, и изменения объемов при переходе от одной фазы к другой. Эти изменения могут быть очень значительными, например, при переходе жидкости или кристаллов в пар.

3.3.1. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

Большой практический интерес представляют однокомпонентные двухфазные системы. Такие системы образуются при плавлении, испарении, возгонке, т. е. при фазовых переходах (превращениях). Фазовые переходы характеризуются зависимостью температуры фазового превращения от внешнего давления или давления насыщенного пара от температуры системы. Уравнение, характеризующее такие зависимости, предложено Клапейроном и позже модифицировано Р. Клаузиусом.

Рассмотрим равновесие двух фаз в однокомпонентной системе с постоянным числом молекул при внешних параметрах T и P . Обозначим эти фазы индексами (1) и (2). Условием равновесия является равенство химических потенциалов молекул данного вещества в фазах 1 и 2

$$\mu^{(1)} = \mu^{(2)}. \quad (209)$$

Пусть у нас температура изменилась на бесконечно малую величину dT . Для того чтобы система осталась в состоянии равновесия, давление должно измениться на бесконечно малую величину dP . Химические потенциалы молекул данного вещества в фазах 1 и 2 при этом изменятся на $d\mu^{(1)}$ и $d\mu^{(2)}$ соответственно. Таким образом, состояние нового равновесия системы теперь будет характеризоваться равенством:

$$\mu^{(1)} + d\mu^{(1)} = \mu^{(2)} + d\mu^{(2)}. \quad (210)$$

Вычитая уравнение (209) из (210), получим

$$d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)}. \quad (211)$$

Поскольку химический потенциал есть энергия Гиббса, приходящаяся на 1 моль вещества (см. уравнение (236), часть 1), используя (210) (часть 1), уравнение (211) запишем в виде

$$-s^{(1)}dT + v^{(1)}dP = -s^{(2)}dT + v^{(2)}dP, \quad (212)$$

где $s^{(1)}, s^{(2)}, v^{(1)}, v^{(2)}$ – мольные энтропии и объемы в первой и второй фазах соответственно. Преобразуя (212), получим:

$$(s^{(2)} - s^{(1)})dT = (v^{(2)} - v^{(1)})dP \quad (213)$$

или

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(s^{(2)} - s^{(1)})}{(v^{(2)} - v^{(1)})} = \frac{\Delta s}{v^{(2)} - v^{(1)}}, \quad (214)$$

где Δs есть разность молярных энтропий в фазах 2 и 1. Выражение $T\Delta s$ есть молярная теплота равновесного фазового перехода Q , поэтому уравнение (214) запишется в виде

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T(v^{(2)} - v^{(1)})}. \quad (215)$$

Уравнение (215) называется *уравнением Клапейрона – Клаузиуса* и является общим термодинамическим уравнением, применимым ко всем фазовым переходам однокомпонентных систем, т. е. к превращениям агрегатных состояний.

Уравнение (215) можно записать в виде

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v^{(2)} - v^{(1)})}{Q}. \quad (216)$$

Производная $\frac{dP}{dT}$ (в уравнении (215)) для процессов испарения и возгонки показывает, как изменяется давление насыщенного пара при изменении температуры на единицу. Величина $\frac{dT}{dP}$ (в уравнении (216)) для процессов плавления, кристаллизации и полиморфных превращений показывает, на сколько градусов меняется температура фазового превращения при изменении давления на единицу.

Фазовые переходы, характеризующиеся равенством изобарных потенциалов двух сосуществующих в равновесии фаз и скачкообразным изменением энтропии и объема при переходе вещества из одной фазы в другую, называются *фазовыми переходами первого рода*. К ним относятся агрегатные превращения – плавление, испарение, возгонка и др. Из фазовых переходов первого рода рассмотрим плавление и испарение, представляющие более общий интерес, чем другие процессы.

Плавление. Теплота плавления, т. е. перехода твердой фазы (фаза 1) в жидкую (фаза 2), всегда положительна. Мольный объем жидкой фазы ($v^{(2)}$) в общем случае может быть больше или меньше объема того же количества твердой фазы ($v^{(1)}$). Отсюда в соответствии с уравнениями

(215) и (216) вытекает, что величина $\frac{dP}{dT}$ или обратная ей величина $\frac{dT}{dP}$,

характеризующая изменение температуры с увеличением давления, могут быть положительными или отрицательными. Это значит, что температура плавления может повышаться или снижаться с увеличением давления.

Величины $\frac{dP}{dT}$ и $\frac{dT}{dP}$ положительны для огромного большинства веществ.

Они имеют отрицательное значение лишь для воды, висмута, и немногих других веществ, для которых плотность жидкости при температуре плавления больше плотности твердой фазы и $v^{(2)} - v^{(1)} < 0$.

Испарение. Теплота испарения, т. е. перехода жидкой фазы в газообразную, так же как и теплота плавления, положительна. В этом случае всегда мольный объем газа больше мольного объема жидкости, т. е.

в уравнениях (215) и (216) всегда $v^{(2)} - v^{(1)} > 0$. Поэтому $\frac{dP}{dT}$, а значит, и

$\frac{dT}{dP}$ также всегда положительны. Следовательно, температура испарения

всегда повышается с ростом давления.

При температурах, далеких от критической, плотность насыщенного пара во много раз меньше плотности жидкости, а обратная величина – мольный объем пара – во много раз больше мольного объема жидкости. Поэтому значением $v^{(1)}$ уравнении (215) можно пренебречь, и оно примет вид

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{Tv^{(2)}}. \quad (217)$$

Если вдали от критической температуры насыщенный пар можно считать идеальным газом, тогда $v^{(2)} = \frac{RT}{P}$, и из уравнения (217) получим

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{RT^2} P. \quad (218)$$

Очевидно, что уравнение (218) справедливо и для процесса возгонки.

Теплота испарения слабо зависит от температуры вдали от критической точки и сильно зависит вблизи критической температуры, для которой $Q = 0$. Поэтому вдали от критической температуры, интегрируя уравнение

(218), и, считая $Q = const$, получим выражение, связывающее давление насыщенного пара (P_{sat}) с температурой:

$$P_{sat} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (219)$$

где A – постоянный множитель.

3.3.2. Диаграмма состояния воды

На рис. 14 приведена диаграмма состояния воды, на которой имеются три поля: льда (твердое тело), жидкости и пара. В пределах каждого поля можно произвольно менять температуру и давление без изменения числа фаз, так как при числе фаз $f = 1$ в соответствии с правилом фаз Гиббса (205) число степеней свободы $C = 1 - 1 + 2 = 2$. Кривые, AO , BO и CO характеризуют те значения P и T , при которых в системе имеются в равновесии две фазы. Каждая из кривых показывает зависимость температуры фазового перехода от внешнего давления. Наклон кривых соответствует уравнению Клапейрона – Клаузиуса (215). Как уже было сказано, мольный объем пара много больше мольного объема жидкости, поэтому $v^{(2)} - v^{(1)} \approx v^{(2)} > 0$. В процессе испарения теплота подводится к

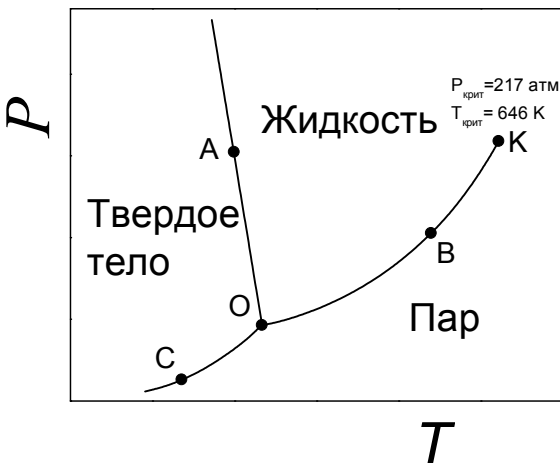


Рис. 14. Диаграмма состояния воды в координатах $P - T$

системе, поэтому $Q > 0$. Поэтому $\frac{dP}{dT} > 0$ (см. уравнение (217)) и кривая

ОВ наклонена вправо. Линия ОА показывает зависимость температуры плавления льда от внешнего давления. Для воды мольный объем льда больше мольного объема жидкости, т. е. в процессе плавления $v^{(2)} - v^{(1)} < 0$. В ходе плавления тепло подводится к системе, поэтому $Q > 0$. Поэтому $\frac{dP}{dT} < 0$ и линия ОА наклонена влево. Система, заданная

точкой на любой кривой равновесия фаз, моновариантна, т. е. имеет одну степень свободы ($C = 1 - 2 + 2 = 1$). Следовательно, произвольно можно изменять либо давление, либо температуру. Второй параметр изменяется в зависимости от первого в соответствии с кривой равновесия фаз.

Диаграмма 14 приведена для давлений $P < 2200$ атм. При более высоких давлениях вода начинает кристаллизоваться с образованием иной модификации льда, плотность которой больше плотности жидкой воды. В этом случае кривая плавления уже наклонена вправо. Всего вода может давать шесть различных модификаций льда.

3.3.3. Диаграмма состояния серы

Кристаллическая сера может существовать в двух модификациях – ромбической (P) и моноклинической (M). Поэтому сера образует четыре фазы – две кристаллические, жидкую (J) и пар (I). Диаграмма состояния серы схематически показана на рис. 15. Сплошные линии делят диаграмму на четыре области, отвечающие условиям равновесного состояния пара, жидкости и двух кристаллических модификаций. Сами линии отвечают условиям, при которых возможно равновесное сосуществование двух соответствующих фаз. В точках A , B и C в термодинамическом равновесии находятся три фазы. Кроме того, существует еще одна тройная точка O , в которой могут сосуществовать перегретая ромбическая сера, переохлажденная жидкая сера и пар, пересыщенный относительно пара, равновесного с моноклинической серой. Химические потенциалы этих трех фаз при температуре и давлении, отвечающих точке O , одинаковы. Благодаря этому три термодинамически неравновесные фазы могут образовать метастабильную систему, находящуюся в состоянии относительной устойчивости. Метастабильность заключается в том, что ни одна из трех фаз не стремится перейти в другую, однако при длительной выдержке или при внесении кристаллов моноклинической серы все три фазы переходят в моноклиническую серу, которая является единственной термодинамически устойчивой фазой при условиях, отвечающих точке O .

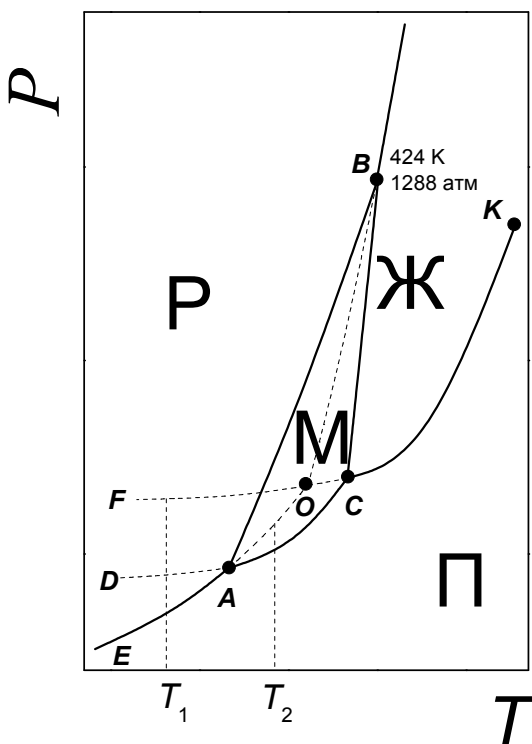


Рис. 15. Диаграмма состояния серы. Обозначения *P*, *M*, *Ж*, *П* означают ромбическая сера, моноклиническая сера, жидкая сера, пар соответственно

Метастабильные тройные точки могут давать только те вещества, которые образуют несколько кристаллических модификаций. Точно так же метастабильными являются двойные равновесия, которым соответствуют кривые *OA*, *OB* и *OC*.

Если одна кристаллическая модификация при повышении температуры должна перейти в другую, то возможен некоторый перегрев выше температуры устойчивого равновесия. Это объясняется тем, что переход из одной кристаллической модификации непосредственно в другую не может совершаться столь же легко, как плавление. Перегретая модификация должна быть выдержана некоторое время при достигнутой температуре для того, чтобы произошла перестройка кристаллической решетки. Если же кристаллы достигли температуры плавления, то перегрев невозможен, так как всякое дальнейшее подведение теплоты приводит к немедленному

разрушению решетки. С подобными зависимостями мы и встречаемся в случае серы. Если ромбическую серу нагревать достаточно быстро, то она не успевает перейти в серу моноклиническую. Вместе с тем кристаллическая решетка серы ромбической не может выдерживать неограниченного перегрева. При температурах, отвечающих кривой OB , кристаллы распадаются с образованием жидкой фазы, которая в данных условиях тоже неустойчива относительно серы моноклинической. В свою очередь кривые OA и OC представляют собой соответственно кривую возгонки перегретой ромбической серы и кривую кипения переохлажденной жидкой серы.

Химические потенциалы серы ромбической и серы моноклинической могут быть выражены через химические потенциалы равновесного с ними пара (имеющего давление P_P и P_M соответственно):

$$\mu_P = \mu^0 + RT \ln P_P, \quad (220)$$

$$\mu_M = \mu^0 + RT \ln P_M. \quad (221)$$

Величина μ^0 в обеих формулах имеет одно и то же значение, поскольку температура сопоставляемых модификаций одинакова. Следовательно, химический потенциал будет больше у той модификации серы, давление насыщенных паров которой выше. Кривая давления пара серы ромбической EAO и кривая давления пара серы моноклинической DAC (рис. 15) пересекаются в точке A , соответствующей температуре 369 K и лежащей ниже кривой давления пара жидкости $KCOF$. При температурах ниже 369 K давление пара серы моноклинической выше давления пара серы ромбической. Поэтому при температуре, например, T_1 возможен самопроизвольный переход серы моноклинической в серу ромбическую. При температурах выше 369 K , например, T_2 , давление пара выше у серы ромбической, и превращение должно идти в обратном направлении. Такого типа взаимные превращения двух кристаллических модификаций, которые могут протекать самопроизвольно и в прямом и в обратном направлении в зависимости от условий, называются *энантиотропными превращениями*.

Если исходить из жидкой серы, переохлажденной до температуры T_1 или T_2 , то в первую очередь обычно выкристаллизовывается менее устойчивая модификация, которая уже после достаточной выдержки при той же температуре переходит в более устойчивую модификацию. Эта зависимость представляет собой иллюстрацию *правила Оствальда*, согласно которому в случае возможности ряда фазовых переходов от менее устойчивого состояния ко все более устойчивым обычно образуется ближайшая более устойчивая модификация, а не самая устойчивая.

3.4. Двухкомпонентные системы с одной фазой переменного состава

Если рассматриваются фазовые превращения, протекающие в системе при некотором постоянном давлении, то удобно пользоваться плоской диаграммой состояния в осях температура – состав. Рассмотрим сначала частный случай системы, в которой компоненты не образуют химических соединений. В простейшем случае при кристаллизации двухкомпонентного расплава выделяются только чистые кристаллы каждого из компонентов. Это имеет место, например, в системе Cd – Bi. Пример такой диаграммы приведен на рис. 16. Точка *a* на диаграмме отвечает одной фазе – жидкому кадмию. Если отводить от этой системы теплоту, число фаз не изменится, пока не будет достигнута температура кристаллизации кадмия (321 °C). В момент достижения этой температуры (точка *d*) в системе присутствует одна жидкая фаза. При дальнейшем отнятии теплоты появляется вторая фаза в виде кристаллов. Весь процесс кристаллизации чистого вещества от начала до конца протекает при постоянной температуре. Следовательно, фигуративная точка всей системы (точка *d*) не смещается в ходе кристаллизации. По окончании кристаллизации фигуративной точке снова отвечает одна, но уже твердая фаза. Дальнейшее отняtie теплоты вызывает понижение температуры кристаллов, и фигуративная точка опускается.

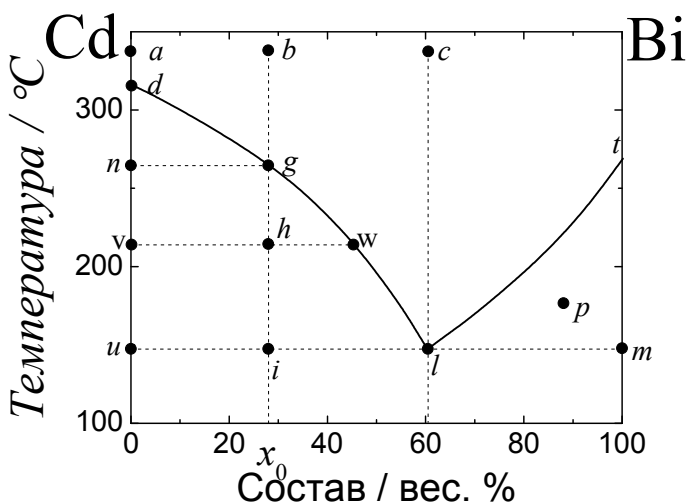


Рис. 16. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы Cd – Bi

При охлаждении бинарного расплава, отвечающего фигуративной точке b , кристаллизация протекает иначе. При охлаждении расплава фигуративная точка доходит до положения g , в котором расплав оказывается предельно насыщенным относительно кадмия и представляет собой только одну фазу. При дальнейшем отнятии теплоты начинается кристаллизация кадмия. Но выделение кристаллов кадмия изменяет состав остающегося расплава в сторону обогащения его висмутом, и кристаллы кадмия оказываются в равновесии с жидкой фазой уже иного состава, чем в точке g . По мере выделения кадмия его содержание в расплаве постепенно уменьшается, а, следовательно, температура, необходимая для дальнейшей кристаллизации, непрерывно понижается. В ходе процесса кристаллизации фигуративной точке всей системы отвечают две фигуративные точки, соответствующие твердой и жидкой фазам. Например, точке h отвечают точки v и w . Фигуративная точка твердой фазы опускается по вертикали, начиная от точки n , и доходит до точки u . Фигуративная точка расплава перемещается по кривой gl .

Выделение кристаллов кадмия продолжается до тех пор, пока фигуративная точка жидкой фазы не совпадет с точкой l . Расплав этого состава находится в равновесии как с кристаллами кадмия, так и с кристаллами висмута, а потому при отнятии теплоты из жидкой фазы одновременно выделяются кристаллы обоих компонентов. Соотношение между количествами выделяющихся кристаллов при этом таково, что состав расплава остается постоянным. Расплавы, которые могут быть в равновесии с кристаллами обоих компонентов, называются *жидкой эвтектической смесью*, или просто – *жидкой эвтектикой*, а температура ее кристаллизации – *эвтектической температурой*. Жидкая эвтектика в процессе кристаллизации переходит в *твердую эвтектику*. Вследствие постоянства состава жидкой фазы кристаллизация эвтектической смеси протекает при постоянной температуре, подобно кристаллизации расплава индивидуального вещества.

Таким образом, в тот момент, когда фигуративная точка всей системы достигает положения i , система состоит из двух фаз – кристаллов кадмия и жидкой эвтектики, кристаллизация которой должна происходить при постоянной температуре (144 °C). В процессе кристаллизации жидкой эвтектики система состоит из трех фаз: расплава, кристаллов кадмия, как выделившихся раньше, так и образующихся при кристаллизации эвтектической смеси, и кристаллов висмута, выделяющихся из жидкой эвтектики. По окончании кристаллизации система состоит из двух кристаллических фаз, которые и сохраняются при дальнейшем охлаждении.

Если в исходном расплаве имеется избыток висмута, то в процессе охлаждения в первую очередь происходит выделение кристаллов висмута

(кривая tl – начало кристаллизации), и расплав постепенно обогащается кадмием. Порядок изменения числа фаз при этом тот же, что и в описанном выше примере кристаллизации кадмия.

При охлаждении расплава, состав которого в точности отвечает составу эвтектики (фигуративная точка c), кристаллизация начинается в точке l без предварительного выделения одного из компонентов. При температуре, отвечающей этой точке, система проходит последовательно три состояния: одна фаза – расплав, три фазы – расплав и два вида кристаллов, две фазы – два вида кристаллов (твердая эвтектика).

При температурах более низких, чем эвтектическая, система состоит из двух кристаллических фаз.

Фигуративные точки, выражающие составы двух равновесных фаз, называются *сопряженными точками*, например, точки v и w , а кривые, образованные рядами этих точек, – *сопряженными кривыми*, например, кривые dl и du . Линии, соединяющие сопряженные точки, например, линия vw , называются нодами или коннодами.

Согласно правилу рычага, фигуративная точка всей системы, например, точка h , делит проходящую через нее ноду, в данном случае ноду vw , на отрезки, обратно пропорциональные массам фаз, на которые распадается равновесная система.

Определяя число степеней свободы в различных фигуративных точках по правилу фаз Гиббса $C = k - f + 1$ ($P = const$) (см. уравнение (207)), получаем для точек b и c (рис. 16) $C = 2$, т. е. система остается однофазной при произвольном одновременном изменении температуры и процентного содержания одного из компонентов.

В точках h и p , отвечающих равновесию бинарного расплава и кристаллов одного из компонентов, $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Это значит, что для сохранения двух фаз допустимо изменять произвольно либо только температуру, либо только процентное содержание одного из компонентов расплава, так как каждой температуре отвечает новый строго определенный состав раствора, равновесного с кристаллами.

В каждой точке, лежащей на линии ut , отвечающей эвтектической температуре (кроме крайних точек этой линии), возможны три различных сочетания равновесных фаз, а именно: расплав + одна кристаллическая фаза, расплав + две кристаллические фазы, две кристаллические фазы. В соответствии с этим система может быть условно моновариантна или инвариантна. В эвтектической точке возможна и одна фаза.

Компоненты бинарных систем часто образуют химические соединения, обладающие определенной точкой плавления. Во многих случаях эти соединения устойчивы и плавятся без разложения, такое плавление называется *конгруэнтным*.

Диаграмма состояния одной из таких систем $\text{CuCl} - \text{FeCl}_3$ изображена на рис. 17. В этой системе образуется одно химическое соединение $\text{CuCl} \cdot \text{FeCl}_3$, процесс плавления которого ничем не отличается от плавления индивидуальных CuCl и FeCl_3 . Если проследить за составом системы на всем интервале концентраций от чистого CuCl до чистого FeCl_3 , то во всех случаях, кроме чистых компонентов и химического соединения, имеется тот или иной избыток одного из компонентов относительно состава химического соединения. Система состоит следовательно либо из CuCl и $\text{CuCl} \cdot \text{FeCl}_3$ и, либо из $\text{CuCl} \cdot \text{FeCl}_3$ и FeCl_3 .

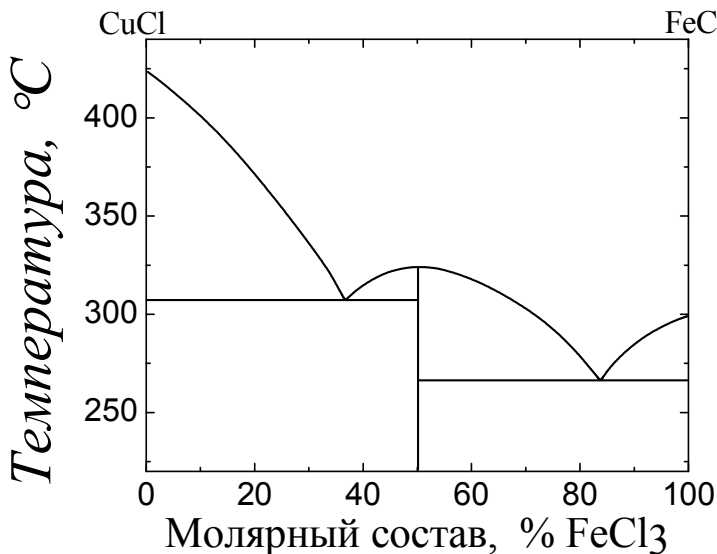


Рис. 17. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы хлористая медь – хлорное железо

Таким образом, диаграмма на рис. 17 представляет собою сочетание двух отдельных диаграмм двухкомпонентных систем, каждая из которых имеет свою эвтектическую точку. Диаграммы соприкасаются по общей ординате, соответствующей химическому соединению $\text{CuCl} \cdot \text{FeCl}_3$. К каждой из этих диаграмм приложимо все, что было сказано относительно диаграммы состояния двухкомпонентной системы висмут – кадмий.

Если два вещества образуют несколько различных химических соединений, не разлагающихся до достижения точки плавления, то диаграмма состояния соответственно распадается на ряд диаграмм двухкомпонентных систем, аналогичных системе $\text{Bi} - \text{Cd}$.

ГЛАВА 4 АДСОРБЦИЯ

Любые гетерогенные процессы, например, растворение твердых тел, газов и жидкостей, испарение, возгонка и т. п., проходят через *поверхности раздела* фаз. Состояние вещества у поверхности раздела соприкасающихся фаз отличается от его состояния внутри этих фаз.

В рассмотренных в предыдущей главе случаях гетерогенных равновесий количество вещества, находящегося в приповерхностных областях, была мала по сравнению с его количеством в объеме фаз. Поэтому влиянием поверхности раздела на свойства системы можно было пренебречь. Другими словами, в теории фазовых равновесий Гиббса предполагалось, что поверхность раздела бесконечно тонкая и фазы однородны вплоть до самой поверхности раздела. Однако в тех случаях, когда поверхность раздела фаз велика, особенно в случае высокодисперсных систем (наноразмерные порошки, наноаэрозоли, высокопористые сорбенты), отличиями свойств вещества у поверхности раздела и в объеме фазы пренебречь уже нельзя, и по мере увеличения удельной площади поверхности раздела (увеличения *степени дисперсности*) эти отличия начинают играть в системе определяющую роль.

Адсорбцией называется увеличение концентрации вещества на границе двух фаз по сравнению с концентрацией этого вещества в объеме. Особенно большое значение при исследовании физико-химических явлений может иметь адсорбция из газовой фазы или из раствора на поверхности твердых веществ. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*, а поглощаемое из объемной фазы вещество называется *адсорбатом*. Адсорбция из смесей связана с конкуренцией молекул различных компонентов. Например, при адсорбции из бинарного жидкого раствора увеличение концентрации у поверхности одного компонента (сильнее адсорбирующегося) приводит к уменьшению концентрации другого (слабее адсорбирующегося). Адсорбент поглощает из объемной фазы тем больше вещества, чем больше развита его поверхность. Поверхность, приходящаяся на 1 г адсорбента, называется *удельной поверхностью*. Активные, т. е. хорошо поглощающие адсорбенты, обладают весьма большой удельной поверхностью. Так, например, у непористых наполнителей типа высокодисперсного диоксида титана, аэросила и т. п. величина удельной поверхности может варьироваться от нескольких $\text{м}^2/\text{г}$ до сотен $\text{м}^2/\text{г}$.

4.1. Типы адсорбционных взаимодействий

Взаимодействие между частицами адсорбата и адсорбента может иметь различный характер. Молекулярные силы, вызывающие отклонения свойств реальных газов от идеальных законов, действуют и при адсорбции. Это в основном так называемые *дисперсионные силы*, вызываемые согласованным движением электронов в сближающихся молекулах. Вследствие движения электронов даже молекулы с симметричным (в среднем) распределением электронной плотности обладают флуктуирующими отклонениями этой плотности от средней, т. е. флуктуирующими диполями, квадрупольями и т. д. При сближении молекул движение этих флуктуирующих диполей, квадрупольей и т. д. разных молекул перестают быть независимыми, что и вызывает притяжение. Эти силы называются дисперсионными потому, что флуктуирующие диполи вызывают явление дисперсии света.

Часто взаимодействие бывает обусловлено *ориентационными силами*, проявляющимися при адсорбции полярных молекул на поверхностях, несущих постоянные электростатические заряды (ионы, диполи).

В некоторых случаях имеют место *индукционные силы*, обусловленные появлением в адсорбирующихся молекулах дипольных моментов, наведенных зарядами поверхности, или появлением дипольных моментов в адсорбенте, наведенных адсорбирующимися диполями. Все эти силы являются *силами притяжения* и при сближении молекул адсорбата с молекулами адсорбента уравниваются *силами отталкивания*, быстро увеличивающимися на коротких расстояниях.

Особенностью адсорбционных взаимодействий является то, что адсорбирующаяся молекула взаимодействует не с одним центром на поверхности адсорбента (ионом, атомом или молекулой, образующими его решетку), а со многими соседними центрами. Для адсорбционных взаимодействий (в отличие от взаимодействия между молекулами в газах) характерно весьма тесное сближение молекул адсорбата с атомами, ионами или молекулами, образующими поверхность адсорбента. Вследствие этого взаимодействие между частицами адсорбата и адсорбента аналогично взаимодействиям в конденсированных средах, например, в растворах, где расстояния между частицами также весьма малы. Поэтому явление адсорбции часто имеет много общего с молекулярной ассоциацией в жидкостях.

Адсорбция, обусловленная дисперсионными, ориентационными или индукционными силами, называется *физической адсорбцией*. Теплота физической адсорбции составляет $\sim 10 - 30$ кДж/моль.

Между молекулой адсорбата и молекулами, атомами или ионами поверхности адсорбента может образоваться химическая связь. В этом случае говорят о *хемосорбции*. Примером хемосорбции является адсорбция

кислорода поверхностями металлов. Теплота хемосорбции составляет ~ 100 – 400 кДж/моль, а сам процесс хемосорбции носит активационный характер.

4.2. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

В 1915 г. в ходе изучения поверхностно активных веществ американский ученый И. Ленгмюр предложил теорию мономолекулярной адсорбции. Им была выдвинута и математически обоснована идея об особом строении адсорбционных слоев. В этой теории адсорбированное на поверхности вещество рассматривается как двухмерный газ. По мере того как концентрация адсорбированных молекул увеличивается, образуется предельно насыщенный адсорбционный слой, представляющий собой один монослой адсорбированных молекул. При этом адсорбция достигает предела. Эта теория была названа теорией мономолекулярного слоя, или монослоя. Теория мономолекулярной адсорбции основывается на следующих положениях:

- Адсорбция является *локализованной* (происходит на адсорбционных центрах). На поверхности адсорбента присутствует ограниченное число независимых адсорбционных центров. На каждом таком центре может адсорбироваться только одна молекула.
- Адсорбционные центры считаются независимыми (т. е. один активный центр не влияет на адсорбционную способность других). Независимость центров означает, что адсорбция на одном месте не изменяет условия адсорбции на другом. Между адсорбированными молекулами отсутствует взаимодействие.
- Все адсорбционные центры полагаются одинаковыми.
- Каждый адсорбционный центр способен взаимодействовать только с *одной молекулой адсорбата*; в результате на поверхности может образоваться только один слой адсорбированных молекул.

Поскольку одновременно с адсорбцией протекает обратный ей процесс десорбции, адсорбированные молекулы газа (или растворенного вещества) через какой-то период времени отрываются от поверхности адсорбента и уходят в газовую (или жидкую) фазу. При равенстве скоростей этих процессов в системе устанавливается динамическое адсорбционно-десорбционное равновесие.

4.2.1. Неконкурентная недиссоциативная адсорбция

Рассмотрим в качестве примера уравнение адсорбции газа на твердую поверхность



где A – адсорбирующееся вещество из газовой фазы, z – адсорбционный центр, Az – адсорбированная молекула. Будем считать, что поверхность площадью S находится в некотором объеме, заполненном газообразным веществом A . При адсорбции образуется адсорбционный слой, толщина которого определяется размерами молекул адсорбата. Обозначим объем адсорбционного слоя величиной v_a . Концентрация адсорбированных молекул Az в адсорбционном слое на поверхности адсорбента C_{Az} есть число адсорбированных молекул в слое, деленное на объем слоя v_a .

Введем поверхностную плотность n_z адсорбционных центров, т. е. общее число поверхностных центров на единицу поверхности. Тогда число N_{Az} адсорбированных молекул Az на поверхности площадью S составит

$$N_{Az} = n_z \theta S, \quad (223)$$

где θ – доля занятой поверхности, т. е. число занятых центров, отнесенных к общему числу центров на поверхности. Обозначим величиной N_z число свободных адсорбционных центров на поверхности площадью S . Тогда число C_z свободных центров, приходящихся на единичный объем, равно

$$C_z = \frac{N_z}{v_a} = \frac{n_z(1-\theta)S}{v_a}. \quad (224)$$

Аналогичным образом запишется концентрация C_{Az} адсорбированных молекул

$$C_{Az} = \frac{n_z \theta S}{v_a}. \quad (225)$$

Кинетическое уравнение для реакции (222) второго порядка адсорбции молекул A на поверхность запишется в виде (см. уравнение (135))

$$\frac{dC_{Az}}{dt} = k_{ad} C_z [A] = k_{ad} \frac{n_z(1-\theta)S}{v_a} [A], \quad (226)$$

где k_{ad} – константа скорости процесса адсорбции, $[A]$ – концентрация молекул A в газовой фазе. Используя (225), получаем из (226) следующее кинетическое уравнение:

$$\left(\frac{d\theta}{dt} \right)_{ad} = k_{ad} (1-\theta) [A], \quad (227)$$

где $\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{ad}$ — скорость изменения степени заполнения поверхности за счет процесса адсорбции.

Процесс десорбции представляет собой мономолекулярную реакцию



Кинетическое уравнение для реакции (228) будет иметь вид

$$-\frac{dC_{Az}}{dt} = k_{des} C_{Az}, \quad (229)$$

где k_{des} — константа скорости процесса десорбции. Используя (225), перепишем уравнение (229) в виде:

$$-\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{des} = k_{des} \theta, \quad (230)$$

где $\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{des}$ — скорость изменения степени заполнения поверхности за счет процесса десорбции.

В случае адсорбционного равновесия мы имеем равенство скоростей адсорбции и десорбции, т. е.

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right) = \left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{ad} + \left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{des} = 0. \quad (231)$$

Используя (227) и (230), получим из (231) условие адсорбционного равновесия

$$k_{ad}(1 - \theta)[A] - k_{des} \theta = 0 \quad (232)$$

или

$$\theta = \frac{K_C [A]}{1 + K_C [A]}, \quad (233)$$

где $K_C = \frac{k_{ad}}{k_{des}}$ — константа равновесия процесса адсорбции. Выражение

(233) называют изотермой Ленгмюра или изотермой неконкурентной недиссоциативной адсорбции. Легко увидеть, что константа равновесия K_C в уравнении (233) имеет размерность обратной концентрации.

Часто удобно бывает пользоваться константой равновесия K_P , которая имеет размерность обратного давления. Тогда изотерма адсорбции принимает вид

$$\theta = \frac{K_P P_A}{1 + K_P P_A}, \quad (234)$$

где P_A — парциальное давление вещества A в газовой фазе.

Уравнением (233) удобно пользоваться при рассмотрении адсорбции из газовой или жидкой фазы на твердую поверхность. Уравнение (234) применимо при адсорбции из газовой фазы.

Часто удобно бывает ввести понятие поверхностной плотности адсорбированных молекул α (число адсорбированных молекул, приходящихся на единичную поверхность) и максимальная поверхностная плотность α_m , равная общему числу адсорбционных центров (свободных и занятых), приходящемуся на единичную поверхность. Величину α_m называют емкостью монослоя. Тогда, учитывая, что

$$\theta = \frac{\alpha}{\alpha_m}, \quad (235)$$

перепишем уравнения (233) и (234) в виде

$$\alpha = \alpha_m \frac{K_C[A]}{1 + K_C[A]}, \quad (236)$$

$$\alpha = \alpha_m \frac{K_P P_A}{1 + K_P P_A}. \quad (237)$$

Изотерму адсорбции Ленгмюра можно выразить через объем адсорбированного газа V . Обычно величину V относят к нормальным условиям. Таким образом, V есть объем, который будут занимать молекулы (при $T = 273$ К и $P = 1$ атм) после их десорбции с поверхности. V_m есть максимальный объем адсорбированного газа. Тогда уравнения (233) и (234) примут вид

$$V = V_m \frac{K_C[A]}{1 + K_C[A]}, \quad (238)$$

$$V = V_m \frac{K_P P_A}{1 + K_P P_A}. \quad (239)$$

Как видно из изотермы Ленгмюра (см., например, (234), (237), (239)) при малых давлениях ($K_P P_A \ll 1$) она переходит в

$$\theta \approx K_P P_A \quad (240)$$

или

$$\alpha \approx \alpha_m K_P P_A, \quad (241)$$

или

$$V \approx V_m K_P P_A. \quad (242)$$

В области больших давлений ($K_P P_A \gg 1$) изотерма Ленгмюра переходит в

$$\theta \approx 1, \quad (243)$$

$$\alpha \approx \alpha_m, \quad (244)$$

$$V \approx V_m. \quad (245)$$

Уравнение Ленгмюра (например, (239)) можно привести к линейному виду

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{V_m K_P P_A}. \quad (246)$$

График зависимости $\frac{1}{V}$ от $\frac{1}{P_A}$ имеет линейный вид. Отсекаемый на оси

ординат отрезок и наклон этой прямой позволяют найти константы уравнения Ленгмюра.

Константа адсорбционного равновесия K_C , записанная в безразмерной форме, так же как и константы равновесия различных реакций в газах или растворах, связана со стандартным изменением энергии Гельмгольца уравнением (см. (170)):

$$K_C(T) = \exp\left(-\frac{\Delta F^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta U^0}{RT}\right) = \quad (247)$$

$$g \exp\left(-\frac{\Delta U^0}{RT}\right) = g \exp\left(\frac{Q^0}{RT}\right),$$

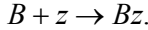
где ΔS^0 и ΔU^0 – стандартные энтропия и внутренняя энергия адсорбции, соответственно, g – так называемый *энтропийный множитель*, а Q^0 – стандартная теплота адсорбции. За стандартное состояние адсорбата в газовой фазе выбирается состояние с концентрацией $[A] = \frac{P^0}{kT}$ при

$P^0 = 1 \text{ атм}$, а в адсорбционном слое – состояние с концентрацией $C_{Az} = \frac{P^0}{kT}$. При адсорбции теплота выделяется, поэтому $\Delta U^0 < 0$ и $Q^0 > 0$.

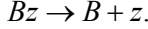
Поэтому величина K_C с ростом температуры уменьшается. Следовательно, при постоянном давлении с ростом температуры степень заполнения уменьшается.

4.2.2. Конкурентная недиссоциативная адсорбция

Пусть теперь на поверхность одновременно адсорбируются два вещества A и B , конкурирующие друг с другом за одни и те же места. Каждая молекула, как и в предыдущем случае, может занимать один адсорбционный центр. Тогда уравнения реакции адсорбции примут вид



Аналогичным образом запишем уравнения реакции десорбции



Введем величины θ_A – долю поверхности, занятой молекулами A , и θ_B – долю поверхности, занятой молекулами B . Тогда по аналогии с (227), (230) кинетические уравнения, описывающие адсорбцию – десорбцию примут вид

$$\frac{d\theta_A}{dt} = k_{ad}^A (1 - \theta_A - \theta_B)[A] - k_{des}^A \theta_A, \quad (250)$$

$$\frac{d\theta_B}{dt} = k_{ad}^B (1 - \theta_A - \theta_B)[B] - k_{des}^B \theta_B,$$

где k_{ad}^A , k_{des}^A , k_{ad}^B , k_{des}^B – константы скорости процессов адсорбции и десорбции молекул A и B соответственно. В условиях адсорбционного равновесия имеем

$$\frac{d\theta_A}{dt} = 0, \quad (251)$$

$$\frac{d\theta_B}{dt} = 0,$$

т. е.

$$k_{ad}^A (1 - \theta_A - \theta_B)[A] - k_{des}^A \theta_A = 0, \quad (252)$$

$$k_{ad}^B (1 - \theta_A - \theta_B)[B] - k_{des}^B \theta_B = 0.$$

Решая систему из двух уравнений (252), и, обозначая $K_C^A = \frac{k_{ad}^A}{k_{des}^A}$ и

$K_C^B = \frac{k_{ad}^B}{k_{des}^B}$ (где K_C^A и K_C^B – константы равновесия процессов

адсорбции молекул A и B соответственно), получаем

$$\theta_A = \frac{K_C^A [A]}{1 + K_C^A [A] + K_C^B [B]}, \quad (253)$$

$$\theta_B = \frac{K_C^B [B]}{1 + K_C^A [A] + K_C^B [B]}.$$

В случае, если одновременно адсорбируются три сорта молекул A , B и D , уравнения (253) трансформируются в

$$\begin{aligned}\theta_A &= \frac{K_C^A[A]}{1 + K_C^A[A] + K_C^B[B] + K_C^D[D]}, \\ \theta_B &= \frac{K_C^B[B]}{1 + K_C^A[A] + K_C^B[B] + K_C^D[D]}, \\ \theta_D &= \frac{K_C^D[D]}{1 + K_C^A[A] + K_C^B[B] + K_C^D[D]}.\end{aligned}\tag{254}$$

4.2.3. Диссоциативная адсорбция

Если теперь в газовой фазе находятся молекулы A_2 , которые при адсорбции на поверхность диссоциирует на две частицы A , то стехиометрическое уравнение реакции адсорбции запишется в виде



Реакция (255) есть реакция третьего порядка. Кинетическое уравнение процесса адсорбции с учетом (224) примет вид

$$\frac{dC_{Az}}{dt} = 2k_{ad}C_z^2[A_2] = 2k_{ad}\left(\frac{n_z(1-\theta)S}{\nu_a}\right)^2[A_2].\tag{256}$$

Откуда, принимая во внимание (225), получаем

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{ad} = 2k_{ad}\frac{n_zS}{\nu_a}(1-\theta)^2[A_2].\tag{257}$$

Стехиометрическое уравнение реакции десорбции запишется в виде



Реакция (258) есть реакция второго порядка. Кинетическое уравнение процесса десорбции примет вид

$$-\frac{dC_{Az}}{dt} = 2k_{des}C_{Az}^2\tag{259}$$

или, учитывая (225)

$$-\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{des} = 2k_{des}\frac{n_zS}{\nu_a}\theta^2.\tag{260}$$

В случае адсорбционного равновесия мы имеем равенство скоростей адсорбции и десорбции (см. (231))

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right) = \left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{ad} + \left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{des} =$$

$$2k_{ad} \frac{n_z S}{V_a} (1-\theta)^2 [A_2] - 2k_{des} \frac{n_z S}{V_a} \theta^2 = 0 \quad (261)$$

или

$$k_{ad}(1-\theta)^2 [A_2] = k_{des} \theta^2. \quad (262)$$

Вводя константу равновесия процесса адсорбции $K_C = \frac{k_{ad}}{k_{des}}$, и, извлекая корень квадратный из левой и правой частей уравнения (262), получаем

$$\sqrt{K_C [A_2]} (1-\theta) = \theta \quad (263)$$

или

$$\theta = \frac{\sqrt{K_C [A_2]}}{1 + \sqrt{K_C [A_2]}}. \quad (264)$$

Уравнение (264) есть искомая изотерма неконкурентной диссоциативной адсорбции.

Если же на поверхность одновременно диссоциативно адсорбируются два вещества A_2 и B_2 , конкурирующие друг с другом за одни и те же места, то, повторяя рассуждения предыдущего раздела, легко получим изотермы адсорбции

$$\theta_A = \frac{\sqrt{K_C^{A_2} [A_2]}}{1 + \sqrt{K_C^{A_2} [A_2]} + \sqrt{K_C^{B_2} [B_2]}} , \quad (265)$$

$$\theta_B = \frac{\sqrt{K_C^{B_2} [B_2]}}{1 + \sqrt{K_C^{A_2} [A_2]} + \sqrt{K_C^{B_2} [B_2]}} ,$$

(где $K_C^{A_2}$ и $K_C^{B_2}$ – константы равновесия процессов диссоциативной адсорбции молекул A_2 и B_2 соответственно).

4.3. Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции паров Брунауэра, Эмметта и Теллера (уравнение БЭТ)

Отличительной чертой адсорбции паров является переход к объемной конденсации при предельном давлении, равном давлению насыщенного пара жидкости $P = P_{sat}$. При этих условиях степень заполнения поверхности θ становится равной бесконечности. Пример изотермы полимолекулярной адсорбции приведен на рис. 18. Как видно из рисунка,

при малых степенях заполнения изотерма ведет себя так же, как уравнение Ленгмюра – заполнение монослоя замедляется с повышением давления. Поэтому на кривой имеется выпуклый участок. При дальнейшем повышении давления (при приближении давления к P_{sat}) производная

$\frac{d\theta}{dP}$ возрастает. Адсорбционный слой при этом утолщается и при

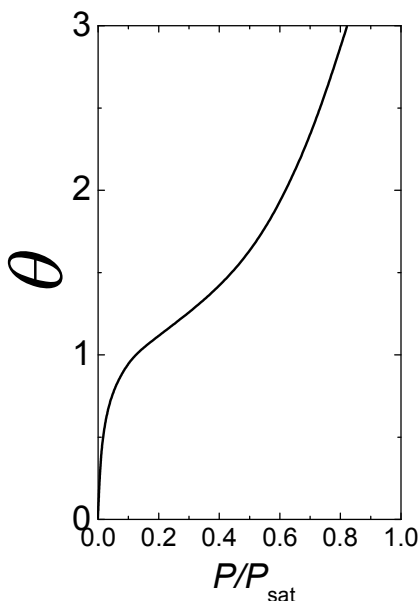


Рис. 18. Изотерма полимолекулярной адсорбции

$P = P_{sat}$ наступает объемная конденсация. Таким образом, адсорбция становится *полимолекулярной*, а изотерма адсорбции проходит точку перегиба. Простейшее уравнение полимолекулярной адсорбции было выведено исходя из того, что при адсорбции пара молекулы, попадая на уже занятые места, не покидают их немедленно, но образуют кратные адсорбционные комплексы. По мере приближения значения P к P_{sat} сокращается число свободных мест, растет, а затем сокращается число мест, занятых единичными комплексами, потом двойными, тройными комплексами и т. д. При выводе уравнения изотермы полимолекулярной адсорбции пара пренебрежем взаимодействиями между молекулами

адсорбата в адсорбционном слое вдоль поверхности адсорбента, а для образования единичных комплексов примем те же допущения, что и при выводе уравнения Ленгмюра для адсорбции в первом слое.

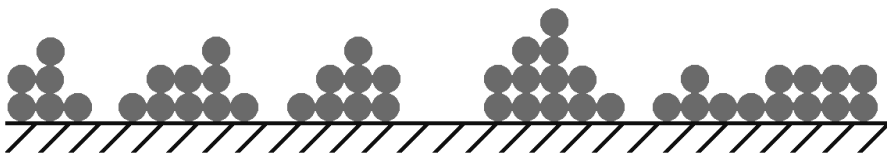


Рис. 19. Схема полимолекулярной адсорбции, принятая в теории Брунауэра, Эмметта и Теллера

Рассмотрим полимолекулярную адсорбцию пара на однородной поверхности как серию химических реакций образования единичных и кратных комплексов:



...



Обозначим величинами $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$ доли поверхности, покрытые единичными, двойными, тройными и т. д. комплексами. величиной θ_0 обозначим долю свободной поверхности. Тогда условие равновесия для реакции (266.1) запишется в виде (см. уравнение (232))

$$k_1 \theta_0 [A] = k_{-1} \theta_1 \quad (267)$$

или

$$K_1 = \frac{\theta_1}{\theta_0[A]}, \quad (268)$$

где $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$ есть константа равновесия реакции (266.1). Аналогичным образом запишем условие равновесия для остальных реакций

$$\begin{aligned} k_2\theta_1[A] &= k_{-2}\theta_2, \\ k_3\theta_2[A] &= k_{-3}\theta_3, \\ &\dots \\ k_i\theta_{i-1}[A] &= k_{-i}\theta_i. \end{aligned} \quad (269)$$

или

$$\begin{aligned} K_2 &= \frac{\theta_2}{\theta_1[A]}, \\ K_3 &= \frac{\theta_3}{\theta_2[A]}, \\ &\dots \end{aligned} \quad (270)$$

Константа K_1 обычно значительно превышает константу равновесия K_2 , так как взаимодействие адсорбат – адсорбент резко уменьшается с ростом расстояния от поверхности. Константы равновесия K_2, K_3, K_4, \dots также не равны друг другу, однако разница между ними обычно много меньше разницы между K_1 и K_2 , поэтому для приближенного описания полимолекулярной адсорбции можно принять, что

$$K_2 \approx K_3 \approx K_4 \approx \dots \approx K_L, \quad (271)$$

где K_L – константа равновесия насыщенный пар – жидкость (константа конденсации).

В случае равновесия пар – жидкость выполняется условие

$$k_\infty\theta_\infty[A]_{sat} = k_{-\infty}\theta_\infty, \quad (272)$$

где k_∞ и $k_{-\infty}$ – константы скорости адсорбции на поверхность жидкости и десорбции с нее соответственно, θ_∞ – степень заполнения, соответствующая макроскопическому жидкому слою, $[A]_{sat}$ – концентрация насыщенного пара. Легко увидеть из уравнения (272), что константа равновесия равна

$$K_L = \frac{k_\infty}{k_{-\infty}} = \frac{\theta_\infty}{\theta_\infty [A]_{sat}} = \frac{1}{[A]_{sat}}. \quad (273)$$

Из уравнений (270), (271), (273) получаем

$$\begin{aligned} \theta_2 &= K_2 [A] \theta_1 \approx K_L [A] \theta_1 = \frac{[A]}{[A]_{sat}} \theta_1, \\ \theta_3 &= K_3 [A] \theta_2 \approx (K_L [A])^2 \theta_1 = \left(\frac{[A]}{[A]_{sat}} \right)^2 \theta_1, \end{aligned} \quad (274)$$

...

$$\theta_i = K_i [A] \theta_{i-1} \approx (K_L [A])^{i-1} \theta_1 = \left(\frac{[A]}{[A]_{sat}} \right)^{i-1} \theta_1.$$

Общее заполнение поверхности с учетом кратности каждого комплекса можно записать в виде:

$$\alpha = \alpha_m (\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots), \quad (275)$$

где α_m – емкость одного монослоя. Объединяя (274) с (275), получим

$$\alpha = \alpha_m \theta_1 \left[1 + 2 \frac{[A]}{[A]_{sat}} + 3 \left(\frac{[A]}{[A]_{sat}} \right)^2 + \dots \right]. \quad (276)$$

С другой стороны, используя уравнение (268), суммарное заполнение первого слоя можно представить в виде

$$\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \dots = \theta_0 \left(1 + K_1 [A] \left[1 + \frac{[A]}{[A]_{sat}} + \left(\frac{[A]}{[A]_{sat}} \right)^2 + \dots \right] \right) = 1. \quad (277)$$

Ряд, заключенный в квадратные скобки в уравнении (277), представляет собой убывающую геометрическую прогрессию (так как $\frac{[A]}{[A]_{sat}} < 1$).

Сумма этого ряда равна

$$1 + \frac{[A]}{[A]_{sat}} + \left(\frac{[A]}{[A]_{sat}} \right)^2 + \dots = \frac{1}{1 - \frac{[A]}{[A]_{sat}}}. \quad (278)$$

Ряд, заключенный в квадратные скобки в уравнении (276), представляет производную ряда (277), поэтому

$$1 + 2 \frac{[A]}{[A]_{sat}} + 3 \left(\frac{[A]}{[A]_{sat}} \right)^2 + \dots =$$

$$\frac{d}{d([A]/[A]_{sat})} \left[1 + \frac{[A]}{[A]_{sat}} + \left(\frac{[A]}{[A]_{sat}} \right)^2 + \dots \right] = \quad (279)$$

$$\frac{d}{d([A]/[A]_{sat})} \left(\frac{1}{1 - [A]/[A]_{sat}} \right) = \frac{1}{(1 - [A]/[A]_{sat})^2}.$$

Используя (279) и (268), перепишем уравнение (276) в виде

$$\alpha = \alpha_m \frac{K_1 \theta_0 [A]}{(1 - [A]/[A]_{sat})^2}. \quad (280)$$

Величину θ_0 можно получить из уравнений (277) и (278)

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + \frac{K_1 [A]}{1 - [A]/[A]_{sat}}} = \frac{1 - [A]/[A]_{sat}}{1 + K_1 [A] - [A]/[A]_{sat}}. \quad (281)$$

Подставляя (281) в (280), получаем

$$\alpha = \alpha_m \frac{K_1 [A]}{(1 - [A]/[A]_{sat}) [1 + K_1 [A] - [A]/[A]_{sat}]}. \quad (282)$$

Используя выражение

$$[A] = [A]_{sat} \frac{[A]}{[A]_{sat}} = \frac{1}{K_L} \frac{[A]}{[A]_{sat}}, \quad (283)$$

и, обозначая $\frac{K_1}{K_L} = C$, получаем уравнение полимолекулярной адсорбции пара Брунауэра, Эмметта и Теллера (сокращенно называемое уравнением БЭТ)

$$\alpha = \alpha_m \frac{C [A]/[A]_{sat}}{(1 - [A]/[A]_{sat}) [1 + (C - 1) [A]/[A]_{sat}]}. \quad (284)$$

Аналогично можем записать

$$\alpha = \alpha_m \frac{C \cdot P / P_{sat}}{(1 - P / P_{sat}) [1 + (C - 1) P / P_{sat}]}, \quad (285)$$

где P и P_{sat} – давление пара и насыщенного пара соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасимов Я. И., Древинг В. П., Еремин Е. Н., Киселев А. В., Лебедев В. П., Панченков Г. М., Шлыгин А. И. Курс физической химии. Ред. чл.-корр. АН СССР проф. Я. И. Герасимова. М.-Л. : Химия, 1964.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М. : Наука, 1976.
3. Левич В. Г. Курс теоретической физики. М. : Наука, 1969. Т. 1.
4. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск : Наука, 1966.
5. Микрюков В. Е. Курс термодинамики. М. : Учпедгиз, 1960.
6. Ноздрев В. Ф. Курс термодинамики. М. : Просвещение, 1967.
7. Кубо Р. Термодинамика. М. : Мир, 1970.

Учебное издание

А. А. Онищук

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Часть II

Термодинамика многокомпонентных систем

Учебное пособие

Редактор *А. С. Штыкова*

Подписано в печать
Формат 60x84 1/8. Уч.-изд. л. усл.-печ. л.
Тираж 50 экз. Заказ №

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