

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

# ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Часть 1. Физическая химия

Под редакцией В. Ю. Конюхова, К. И. Попова

УЧЕБНИК  
2-е издание



УМО СПО рекомендует

 **Юрайт**  
ИЗДАТЕЛЬСТВО  
biblio-online.ru

# **ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**

## **Часть 1. Физическая химия**

УЧЕБНИК ДЛЯ СПО

Под редакцией В. Ю. Конюхова и К. И. Попова

2-е издание, исправленное и дополненное

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом среднего профессионального образования в качестве учебника для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования*

Книга доступна в электронной библиотечной системе  
[biblio-online.ru](http://biblio-online.ru)

Москва ■ Юрайт ■ 2019

УДК 544(075.32)  
ББК 24.5я723  
Ф50

**Ответственные редакторы:**

**Конюхов Валерий Юрьевич** — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии факультета естественных наук Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева;

**Попов Константин Иванович** — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Научного центра «Малотоннажная химия» (г. Москва).

**Рецензенты:**

*Соболев В. Д.* — доктор физико-математических наук;

*Чвалун С. Н.* — профессор, доктор физико-математических наук.

Ф50 **Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Часть 1. Физическая химия** : учебник для СПО / под ред. В. Ю. Конюхова и К. И. Попова. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 259 с. — (Серия : Профессиональное образование).

ISBN 978-5-534-08974-5 (ч. 1.)

ISBN 978-5-534-08975-2

Учебник, написанный авторами с многолетним опытом преподавания химии, отвечает объему курса и программе по физической и коллоидной химии с учетом профессиональной специализации будущих инженеров-технологов пищевых производств. Этим определены особенности данного курса и акценты на разделах, представляющих наибольший интерес для пищевиков. Много внимания уделено конкретным примерам использования коллоидных основ химии в пищевых технологиях. Книга состоит из двух частей. В первой части изложены основы физической химии и продемонстрировано ее значение для пищевых технологий.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

*Для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования, а также широкого круга читателей.*

УДК 544(075.32)

ББК 24.5я723

Разыскиваем правообладателей: <https://www.biblio-online.ru/inform>

Пожалуйста, обратитесь в Отдел договорной работы: +7 (495) 744-00-12; e-mail: [expert@urait.ru](mailto:expert@urait.ru)



Delphi Law Company

*Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».*

ISBN 978-5-534-08974-5 (ч. 1.)  
ISBN 978-5-534-08975-2

© Коллектив авторов, 2005

© Коллектив авторов, 2018, с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2019

# Оглавление

Авторский коллектив .....	6
Предисловие .....	7
Введение.....	9
<b>Глава 1. Строение вещества .....</b>	<b>16</b>
1.1. Основные агрегатные состояния вещества .....	16
1.1.1. Газообразное состояние .....	18
1.1.2. Жидкое состояние .....	23
1.1.3. Твердое состояние вещества.....	26
1.2. Элементы строения молекул.....	29
1.3. Электрические свойства молекул .....	34
<i>Контрольные вопросы и задания</i> .....	41
<b>Глава 2. Основы химической термодинамики .....</b>	<b>42</b>
2.1. Основные понятия и определения термодинамики.....	42
2.2. Термодинамические факторы, определяющие направление химических реакций. Функции состояния термодинамической системы .....	45
2.3. Внутренняя энергия и энтальпия. Формулировки первого начала термодинамики .....	47
2.4. Теплота изохорного и изобарного процессов. Закон Гесса.....	49
2.5. Теплоты (энтальпии) образования и сгорания веществ.....	53
2.6. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры.....	56
2.7. Энтропия и второе начало термодинамики .....	59
2.8. Постулат Планка. Вычисление абсолютной энтропии веществ .....	62
2.9. Критерии самопроизвольного протекания химического процесса и состояния равновесия в закрытых и изолированных системах .....	64
2.9.1. Энергии Гиббса и Гельмгольца .....	64
2.9.2. Зависимость энергии Гиббса от давления .....	69
2.9.3. Зависимость энергии Гиббса от температуры. Уравнение Гиббса — Гельмгольца .....	72
2.10. Термодинамика химического равновесия.....	73
2.10.1. Химическое равновесие, константа химического равновесия...73	
2.10.2. Изотерма химической реакции (изотерма Вант-Гоффа) .....	75
2.10.3. Зависимость константы равновесия от температуры. Изохора и изобара химической реакции (изохора и изобара Вант-Гоффа) .....	77

2.10.4. Вычисление изменения энергии Гиббса в ходе химической реакции .....	79
<i>Контрольные вопросы и задания</i> .....	81
<b>Глава 3. Термодинамика фазовых равновесий</b> .....	<b>83</b>
3.1. Открытые системы, химический потенциал .....	83
3.2. Условия фазового равновесия.....	85
3.3. Однокомпонентные системы. Фазовые равновесия однокомпонентных систем, уравнение Клапейрона .....	87
3.4. Диаграммы фазового равновесия однокомпонентных систем .....	89
<i>Контрольные вопросы и задания</i> .....	97
<b>Глава 4. Учение о растворах</b> .....	<b>98</b>
4.1. Общая характеристика растворов .....	98
4.2. Идеальные растворы .....	99
4.3. Химический потенциал жидкостей .....	102
4.4. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля. Предельно разбавленные растворы. Закон Генри .....	103
4.5. Диаграммы фазового равновесия жидкий раствор ↔ пар. Первый закон Коновалова .....	107
4.6. Дистилляция и ректификация жидких смесей .....	113
4.7. Азеотропы. Второй закон Коновалова .....	116
4.8. Равновесия ограниченно растворимых жидкостей .....	117
4.9. Растворимость твердых веществ в жидкостях. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов нелетучих веществ. Эбуллиоскопия и криоскопия .....	123
4.10. Диффузия и осмос. Уравнение Вант Гоффа для осмотического давления.....	128
4.11. Термический анализ. Диаграммы фазового равновесия твердое тело ↔ жидкость (диаграммы плавкости) .....	132
4.11.1. Термический анализ.....	133
4.11.2. Диаграммы плавкости неизоморфных систем .....	133
4.11.3. Диаграммы плавкости изоморфных систем .....	137
4.11.4. Диаграммы плавкости систем с конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимися химическими соединениями .....	140
4.12. Трехкомпонентные гетерогенные системы .....	142
4.12.1. Условия равновесия в трехкомпонентных системах .....	142
4.12.2. Построение диаграмм состояния трехкомпонентных систем .....	143
4.12.3. Ограниченно смешивающиеся жидкости .....	145
4.12.4. Закон распределения. Экстракция .....	149
<i>Контрольные вопросы и задания</i> .....	152
<b>Глава 5. Растворы электролитов</b> .....	<b>154</b>
5.1. Растворы электролитов и ионные равновесия.....	154
5.2. Электропроводность растворов электролитов.....	166
5.3. Электрохимические процессы .....	173
5.3.1. Возникновение потенциала на границе «металл — раствор» ....	173
5.3.2. Электродные потенциалы .....	174

5.3.3. Химические гальванические элементы .....	176
5.3.4. Концентрационные элементы .....	178
5.3.5. Окислительно-восстановительные электроды .....	179
5.3.6. Определение потенциалов электродов .....	181
<i>Контрольные вопросы и задания</i> .....	183
<b>Глава 6. Химическая кинетика и катализ .....</b>	<b>184</b>
6.1. Основные понятия и определения химической кинетики .....	184
6.2. Формальная кинетика .....	191
6.3. Методы определения порядка реакции .....	196
6.3. Сложные реакции .....	199
6.3.1. Обратимые (двухсторонние) реакции .....	200
6.3.2. Параллельные реакции .....	203
6.3.3. Последовательные реакции .....	205
6.3.4. Методы приближенного установления кинетических закономерностей сложных реакций .....	209
6.3.5. Кинетика сложных многомаршрутных реакций .....	212
6.4. Теории элементарного акта химического превращения .....	214
6.4.1. Зависимость скорости химических реакций от температуры ...	214
6.4.2. Теория активных соударений .....	218
6.4.3. Теория активированного комплекса .....	221
6.5. Катализ .....	223
6.5.1. Основные понятия и определения .....	223
6.5.2. Кинетика и механизм каталитических реакций .....	236
6.5.3. Особенности гетерогенного катализа.....	239
6.5.4. Макрокинетика гетерогенно-каталитических процессов .....	240
6.6. Цепные реакции .....	247
6.7. Фотохимические реакции .....	250
6.8. Быстрые реакции .....	253
<i>Контрольные вопросы и задания</i> .....	255
<b>Список рекомендуемой литературы .....</b>	<b>257</b>
<b>Новые издания по дисциплине «Коллоидная химия» и смежным дисциплинам .....</b>	<b>259</b>

## **Авторский коллектив**

**Конюхов Валерий Юрьевич** — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии факультета естественных наук Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева.

**Попов Константин Иванович** — доктор химических наук, профессор, ПАО Научный центр «Малотоннажная химия» (г. Москва).

**Артемьева Алла Альбертовна** — кандидат технических наук, доцент Московского государственного института международных отношений.

**Афанасьева Гренада Аваковна** — кандидат технических наук, доцент.

**Виленский Александр Исаакович** — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (г. Москва).

**Гачок Ирина Владимировна** — кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник кафедры химической энзимологии химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

**Глазкова Ирина Владимировна** — кандидат химических наук ФГБУН «ФИЦ питания и биотехнологии» (г. Москва).

**Данильчук Татьяна Николаевна** — доктор технических наук, профессор кафедры технологии и биотехнологии продуктов питания животного происхождения института биотехнологии и высокотехнологичных пищевых производств московского государственного университета пищевых производств.

**Колесник Галина Борисовна** — кандидат технических наук.

## Предисловие

Настоящий курс написан с учетом возрастания требований к профессиональной ориентации студентов. Перед авторами стояла задача написать учебник, отвечающий объему курса и программе по физической и коллоидной химии с учетом профессиональной специализации будущих инженеров-технологов пищевых производств. Этим определены особенности данного курса и акценты на разделах, представляющих наибольший интерес для пищевиков. Много внимания уделено конкретным примерам использования коллоидных основ химии в пищевых технологиях.

Целью изучения курса «Физическая и коллоидная химия» является освоение основных законов физической и коллоидной химии и применение их к совершенствованию технологии пищевых и биохимических производств.

Освоение дисциплины способствует углублению и обобщению фундаментальных знаний в области основных законов естествознания. Физическая химия составляет теоретическую базу химических, биологических и пищевых технологий с их чрезвычайно сложными физико-химическими процессами, являясь теоретической основой механизмов физико-химических процессов и прогнозирования направления в интенсификации технологических процессов, выбора оптимальных условий их реализации.

Задачи дисциплины:

1) изучение термодинамики химических систем, химических и адсорбционных равновесий, растворов;

2) изучение закономерностей формальной кинетики и основополагающих кинетических теорий;

3) изучение свойств дисперсных систем, методов регулирования их свойств и устойчивости;

4) изучение свойств высокомолекулярных соединений и их композитов.

5) приобретение навыков постановки, проведения химического эксперимента и анализа полученных экспериментальных данных.

Реализация в дисциплине «Физическая и коллоидная химия» требований ФГОС СПО подготовки по программе: 19.00.00 «Промышленная экология и биотехнологии» всех направлений должна формировать следующие компетенции:

1) способность осуществлять технологический контроль соответствия качества производимой продукции и услуг установленным нормам;

2) способность использовать законы, методы и средства естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности.

В результате изучения дисциплины обучающийся должен освоить:

***трудовые действия***

- владения навыками работы с лабораторной техникой, изучаемым материалом;

- методами планирования и проведения измерительных экспериментов, выбора и использования методов обработки экспериментальных данных и оценки результатов эксперимента;

- навыками определения физико-химических и физико-механических свойств материалов, техникой проведения экспериментов и статистической обработки экспериментальных данных;

***необходимые умения***

- объяснять и обобщать полученные результаты;

- предсказывать поведение истинных растворов и дисперсных систем;

- применять на практике теоретические знания;

***необходимые знания***

- основ физической химии (основные понятия и законы химической термодинамики, основные понятия и закономерности химической кинетики и катализа, основные понятия и закономерности электрохимии);

- основ коллоидной химии (основные понятия и закономерности химии поверхностных явлений и дисперсных систем);

- современного состояния и перспектив развития физической и коллоидной химии, ее места в системе естественных дисциплин;

- современных методов анализа, используемых для идентификации и определения классов молекул (ОПК-3).

## Введение

**Предмет физической химии.** Впервые курс лекций по физической химии прочитал своим ученикам в 1752 г. великий российский ученый М. В. Ломоносов. В этом курсе Ломоносов дал определение физической химии как науки, не потерявшее своей актуальности до сих пор: *физическая химия— наука, изучающая наосновании положений и опытов физики то, что происходит всложных телах прихимических операциях*

..... *Физическая химия может быть названа химической философией.*

В Западной Европе принято считать годом создания физической химии 1886 г., когда В. Оствальд стал читать этот новый курс, сопровождаемый практическими занятиями, и начал издавать «Zeitschrift für physikalische Chemie» (Журнал физической химии). В этом же году была организована кафедра физической химии в Лейпцигском университете под руководством Оствальда.

Основные цели и задачи физической химии предсказать:

- может ли реакция протекать самопроизвольно;
- если реакция протекает, то как глубоко (каковы равновесные концентрации продуктов реакции);
- если реакция идет, то с какой скоростью.

Таким образом, **физическая химия** изучает взаимосвязь химических процессов и физических явлений, которые их сопровождают.

Разделы физической химии:

**1) строение вещества.** В этом разделе на основании квантовой механики (уравнения Шрёдингера) объясняется строение атомов и молекул (электронных орбиталей атомов и молекул), кристаллических решеток твердых тел и т. п., рассматриваются агрегатные состояния вещества;

**2) химическая термодинамика** на базе законов (начал) термодинамики позволяет вычислить тепловые эффекты химических реакций и физико-химических процессов, предсказать направление химических реакций, рассчитать равновесные концентрации реагентов и продуктов реакции;

**3) теория растворов** на основании законов термодинамики изучает закономерности растворения одних веществ в других, исследует влияние на процессы растворения термодинамических параметров состояния – давления, температуры, свойств веществ. Изучает закономерности фазовых равновесий: «жидкость (аморфная фаза) — пар»,

«жидкость — жидкость» и т. д. Полученные данные обычно представляются в виде диаграмм (графиков) фазового равновесия — плоских или пространственных;

4) **электрохимия** изучает свойства растворов-электролитов, особенности их поведения по сравнению с молекулярными растворами, исследует закономерности взаимопревращения энергии химических реакций и электрической энергии, при работе электрохимических (гальванических) элементов и электролизеров;

5) **химическая кинетика и катализ** занимается изучением закономерностей протекания химических реакций во времени, исследует влияние на скорость и механизм реакций термодинамических параметров (давления, температуры и т. п.), присутствия катализаторов и ингибиторов.

В отдельную науку **коллоидную химию** выделяют раздел физической химии — физическую химию поверхностных явлений и дисперсных систем.

Физическая химия — теоретическая база любой химии и химической технологии. Все промышленные процессы, их разработка и оптимизация базируются на законах физической химии.

**Значение физической химии для пищевых производств.** Пищевая промышленность объединяет в себе отрасли производства, отличающиеся не только исходным сырьем и конечными продуктами, но и совершенно различными технологиями. Такие крупнотоннажные производства, как мукомольное, хлебопекарное, сахара, крахмала, спирта, пива, кормовых белков и многие другие имеют между собой мало общего. Однако в каждой из технологий пищевых продуктов можно выделить стадии, имеющие непосредственное отношение к физической и коллоидной химии.

Технологии пищевых производств — это науки о химических, физико-химических и физических способах переработки пищевого сырья в товарные продукты. Совершенно очевидно, что научные основы этих технологий в качестве теоретического фундамента не могут не опираться на методы и подходы, разрабатываемые в рамках физической химии. Например, химическая термодинамика фазовых равновесий определяет оптимальные условия кристаллизации сахара из мелассы. Знание термохимических и кинетических закономерностей окисления пшеничной муки кислородом воздуха позволяет рассчитывать критические параметры самовоспламеняемости элеваторных и складских помещений. Выход жирных кислот при омылении пищевых жиров, степень накопления спирта при брожении и многие другие ключевые процессы пищевых технологий определяются константами термодинамического равновесия соответствующих химических реакций.

Ферментативный катализ, лежащий в основе большинства микробиологических производств, является частным случаем и неотъемлемой частью учения о катализе. Уравнения формальной кинетики лежат в основе технологических расчетов накопления редуцирующих саха-

ров, оптимизации процесса гидрирования жирных кислот, описания отдельных стадий ферментации и т. д.

Практически все современные методы очистки пищевых продуктов, пищевых добавок и пищевых ингредиентов экстракцией, перегонкой с водяным паром, дистилляцией, применением хроматографии и сорбции основаны на теоретических представлениях физической химии и используют уравнения, выведенные в рамках ее основных законов.

Несмотря на то, что по возрасту технологии большинства пищевых продуктов значительно старше собственно физической химии (производство сахара, муки, вин, хлебопродуктов) или являются ее ровесниками (некоторые продукты микробиологических производств, пищевые добавки), причины изменения их свойств, равно как и механизмы происходящих при их получении процессов, не вполне ясны. В значительной мере это объясняется чрезвычайно сложным составом природного сырья и многостадийностью химических и фазовых превращений, которое оно претерпевает на пути к конечному продукту, а также многокомпонентностью самой продукции. В этом заключается принципиальная разница между классическими *химическими технологиями* (производство соды, аммиака, серной и азотной кислот и т. д.), где продуктом является индивидуальное химическое соединение, а все стадии досконально изучены и поддаются математическому описанию, и *пищевыми технологиями*, у которых индивидуальное соединение в качестве целевого продукта (сахароза, фруктоза, этанол, уксусная кислота, глютамат натрия) является скорее исключением, чем правилом.

Существенные детали механизмов большинства процессов пищевых производств и последующих превращений пищевых продуктов при их длительном хранении до настоящего времени остаются нераскрытыми. Так, нет исчерпывающей ясности по вопросам механизма черствения хлеба, образования помутнений в вине и пиве, степени и механизмах участия ферментов в биохимических процессах и т. д. Например, биохимические процессы пищевых производств на современном этапе развития не могут быть охарактеризованы каким-либо одним физическим или физико-химическим уравнением, равно как невозможно использовать в «чистом» виде уравнения, выработанные физической химией. Таким образом, создание математических моделей пищевых производств — актуальная задача будущего. Однако ее решение требует знания фундаментальных физико-химических законов, а отдельные стадии процессов пищевых производств весьма удачно описываются уравнениями, выработанными в рамках данной науки.

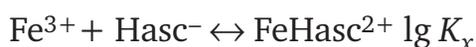
При изложении курса физической химии в учебных заведениях пищевой промышленности желательно иллюстрировать отдельные положения классического курса примерами из тех отраслей, для которых готовятся будущие специалисты. Настоящий учебник представляет собой попытку профессиональной ориентации курса физической химии, насыщения его соответствующими примерами, которые

по понятным причинам не могли быть приведены в классических монографиях и учебниках, написанных для химиков. Структура, объем и содержание учебника соответствуют тому месту и объему, которые отводятся в настоящее время для инженеров-технологов действующими учебными планами. Понятное в связи с этим сокращение курса авторы стремились произвести смещением акцента с выводов и доказательств основных положений физической химии на анализ следствий этих положений и их применимости к тем или иным пищевым объектам.

Следует отметить, что те или иные технологические операции при детальном рассмотрении оказываются результатом применения сразу нескольких физико-химических подходов. Поэтому весьма затруднительно вычленить «чистый» технологический пример для иллюстрации конкретного физико-химического закона. Рассмотрим весьма характерный случай. В монографии Л. О. Шнайдемана «Производство витаминов». М.: Пищевая промышленность, 1973, сообщается, что при производстве аскорбиновой кислоты на стадии ее кристаллизации в маточный раствор для повышения степени очистки конечного продукта от ионов железа добавляется этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА,  $H_4edta$ ).

Проанализируем, что же в действительности стоит за этими несколькими строчками. Хорошо известно, что аскорбиновая кислота (витамин С,  $H_2asc$ ) является сильным восстановителем. Окисляясь даже в небольшой степени, она приобретает нетоварный вид. Не менее хорошо известно, что даже «следовые» количества ионов железа (III) катализируют процесс окисления витамина С. Таким образом, задача сводится к необходимости блокировать («замаскировать») ионы железа с помощью комплексообразователя, имеющего существенно большее сродство к железу (III), нежели аскорбиновая кислота. При этом необходимо учитывать следующие физико-химические аспекты.

**1. Термодинамика ионных равновесий в водном растворе.** Ионы железа (III) и железа (II) могут образовывать в воде комплексные соединения как с аскорбиновой кислотой, так и с ЭДТА. Количественной мерой процессов комплексообразования является термодинамическая константа равновесия. Их можно сравнивать при одинаковой ионной силе раствора (0,1 М  $KNO_3$ ) и температуре (298 К):



(константа комплексообразования неизвестна, так как в комплексе железо быстро окисляет аскорбиновую кислоту до дегидроаскорбиновой кислоты):

$Fe^{2+} + Hasc^{-} \leftrightarrow FeHasc^{+} \lg K = 14,2$   
 $Fe^{3+} + edta^{4-} \leftrightarrow Feedta^{-} \lg K = 25,0$   
 Анализируя константы устойчивости аналогичных аскорбиновой кислоте соединений с железом, нетрудно показать, что они на много порядков уступают соответствующему комплексу железа с ЭДТА,

т.е.  $\lg K_x \ll 14,2 \ll 25,0$ . Далее учитываются константы диссоциации собственно ЭДТА и аскорбиновой кислоты и строится модель раствора, позволяющая рассчитать, что железо в широком диапазоне рН будет полностью связано ЭДТА в водорастворимый комплекс, а соединений с аскорбиновой кислотой в растворе не будет. Таким образом, аскорбиновая кислота в присутствии ЭДТА в водной среде с железом контактировать не будет.

Необходимо отметить, что выше были описаны далеко не все равновесия для системы «аскорбиновая кислота — железо». Например, не учтена способность собственно комплекса  $[\text{Fe(III)edta}]^-$  быть окислителем. Но о ней технолог также должен знать.

**2. Электрохимия.** Реальный окислительно-восстановительный потенциал системы: «дегидроаскорбиновая кислота Dasc (продукт окисления) — аскорбиновая кислота» зависит от кислотности среды и связан с концентрацией водородных ионов модифицированным уравнением Нернста:

$$E = E_0 + 0,029 \lg \{ [\text{Dasc} \cdot [\text{H}^+]] / ([\text{H}^+] + K_a) / [\text{H}_2\text{asc}] \},$$

где  $E_0$  — реальный окислительно-восстановительный потенциал при рН = 0;  $[\text{Dasc}]$ ,  $[\text{H}_2\text{asc}]$  — концентрации дегидроаскорбиновой и аскорбиновой кислот;  $K_a$  — первая константа диссоциации аскорбиновой кислоты. Пользуясь этим уравнением, можно найти оптимальное значение рН для сохранения витамина С.

Следующий шаг — оценка окислительно-восстановительного потенциала для системы «железо (II) / железо (III)». Согласно уравнению Нернста, он также зависит от соотношения концентраций «свободных» ионов железа:

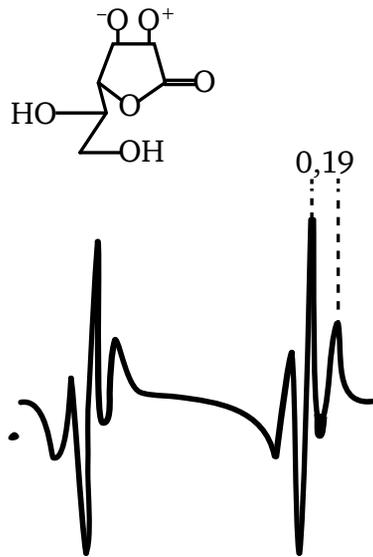
$$E = E_0 + 0,058 \lg ([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]).$$

При введении в систему ЭДТА концентрация свободных ионов железа сокращается. Однако для железа (III) это сокращение будет на много порядков выше, чем для железа (II), так как константы устойчивости соответствующих комплексов различаются более чем на 10 порядков. Таким образом, окисляющее воздействие железа на аскорбиновую кислоту может быть резко снижено. Величину снижения нетрудно рассчитать, если задать уровень концентрации примесных ионов железа и рН раствора.

**3. Химическая кинетика.** Кинетические исследования показали, что при окислении аскорбиновой кислоты в качестве промежуточных продуктов образуются короткоживущие радикалы. Константа скорости образования такого радикала при рН = 6,4 составляет  $3,3 \cdot 10^{-1}$  л/(моль·с). Константы скорости образования комплекса ЭДТА с железом на много порядков выше. Следовательно, комплек-

сообразование должно быть весьма эффективным средством предотвращения окисления не только в термодинамическом, но и в кинетическом аспекте.

**4. Фазовые равновесия (теория растворов).** Для технолога важно не только предотвратить окисление витамина С, но и не допустить сокристаллизации железа с аскорбиновой кислотой. Следовательно, рекомендации по добавке ЭДТА должны учитывать и фазовые равновесия «водный раствор — кристаллическая аскорбиновая кислота», «водный раствор — кристаллический этилендиаминтетраацетат железа (III)» и «водный раствор — кристаллический этилендиаминтетраацетат железа (II)», т.е. распределение железа между фазами в присутствии ЭДТА и без нее.



**5. Молекулярная спектроскопия.** Наконец, бóльшая часть рекомендаций для технологов была бы невозможна без использования спектроскопических методов исследования строения вещества. Например, существование короткоживущих радикалов удалось зафиксировать методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), позволившим на основании анализа тонкой структуры спектра ЭПР установить строение и свойства аскорбат-радикала (см. рисунок). Разумеется, непосредственно в технологической цепи метод ЭПР как средство контроля не применяется из-за высокой стоимости оборудования и относительной сложности его обслуживания. Однако сделанные с его помощью оценки затем успешно «работают» в технологии. Рассмотренный выше случай переплетения в одной технологической операции совершенно различных физико-химических явлений весьма типичен. Например, взрывоопасность мучной пыли на элеваторе теснейшим образом связана с тремя физико-химическими направлениями: химической термодинамикой (тепловые эффекты сгорания компонентов муки — крахмала, белков, жиров и т. д.), коллоидной химией (степень дисперсности муки) и химической кинетикой (зависимость скорости гетерогенной

реакции окисления от температуры, концентрации частиц в воздухе, влажности, соотношения скоростей выделения тепла и его отвода и др).

Таким образом, пищевые технологии имеют, безусловно, реальную, но непростую взаимосвязь с фундаментальными основами физической химии.

# Глава 1

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

### 1.1. Основные агрегатные состояния вещества

Почти все известные вещества при изменении внешних условий (температура, давление), можно получать в трех состояниях — газообразном, жидком и твердом. Эти состояния называются *агрегатными состояниями*.

Четвертое агрегатное состояние — *плазма* наблюдается сравнительно редко. Оно возникает при действии на газ какого-либо ионизирующего фактора: высокой температуры или электрического разряда. Плазма представляет собой смесь положительно заряженных ионов, атомных ядер и электронов. Плазмой, например, является шаровая молния. Технологию приходится встречаться с этим агрегатным состоянием вещества в некоторых аналитических приборах, например, в методе ИСП (индуктивно связанная плазма).

В феврале 2000 г. в ЦЕРНе (Европейский центр ядерных исследований) была получена *кварк-глюонная плазма*, которую считают пятым состоянием вещества. Такая плазма состоит из кварков (составляющие протонов и нейтронов — адронов) и глюонов, связывающих кварки между собой. В форме кварк-глюонной плазмы наша Вселенная находилась первые микросекунды после своего рождения в так называемом Большом взрыве.

Для некоторых веществ характерны только два состояния или даже одно состояние. Например, йод при нагревании в обычных условиях переходит из твердого состояния в газообразное, минуя жидкое состояние. Такие вещества, как белки и крахмал, отличающиеся очень большим размером молекул, не могут быть получены в газообразном состоянии. Многие твердые химические соединения, например, аскорбиновая кислота (и другие витамины), при нагревании разлагаются и не существуют ни в жидком, ни в газообразном виде (при нормальном давлении). Для гелия, ввиду чрезвычайно слабых межатомных взаимодействий, не удастся получить твердого состояния. Каждому индивидуальному веществу может соответствовать только одна форма газообразного и одна форма жидкого состояния. Исключение составляет жидкий гелий, который существует в виде двух модификаций: He I и He II. Эти модификации различаются рядом свойств: теплоемкостью, вязкостью, плотностью и т. д. Гелий I бурно кипит во всем объеме, а гелий II — спокойная жидкость с ясно выраженным мени-

ском. Для He II характерна сверхтекучесть — способность протекать без трения через узкие капилляры и щели. Существование двух модификаций жидкого гелия обусловлено квантовыми эффектами.

В твердом состоянии вещество может находиться в нескольких кристаллических состояниях (полиморфизм).

**Агрегатные состояния** — это классификация веществ по их способности сохранять объем и форму. С этой точки зрения **твердые тела** способны сохранять и объем, и форму; **жидкости** способны сохранять объем, но не сохраняют форму (принимают форму сосуда, в который налиты); **газы** не способны сохранять ни объема, ни формы.

Существование тел в том или ином агрегатном состоянии определяется соотношением энергии теплового движения молекул  $E_T$  и энергии их взаимодействия  $E_M$ . В газах  $E_T$  существенно превышает  $E_M$ . Молекулы практически не взаимодействуют и находятся на очень больших расстояниях друг от друга. По этой причине газы имеют небольшую плотность, низкую вязкость, легко сжимаются и занимают любой предоставленный им объем.

В жидкостях  $E_T \approx E_M$ , поэтому молекулы находятся на близком расстоянии и легко перемещаются друг относительно друга, что определяет текучесть жидкостей и способность принимать форму сосуда, в который они налиты. При сжатии между молекулами жидкостей возникают значительные силы отталкивания, поэтому жидкости практически несжимаемы.

Из-за того, что расстояния между молекулами в жидкостях и газах сильно различаются, плотности веществ в состоянии жидкости и пара различаются в сотни раз. Например, в случае этилового спирта при 283 К плотность жидкой фазы составляет 798 кг/м<sup>3</sup>, а парообразной — 2,05 кг/м<sup>3</sup>. Однако с повышением температуры до так называемой критической  $T_{кр} = 516,25$  К плотности обеих фаз становятся одинаковыми и равными 275 кг/м<sup>3</sup>.

В твердом агрегатном состоянии  $E_T \ll E_M$ . По этой причине молекулы, атомы или ионы в твердых телах занимают фиксированное, вполне определенное положение и способны испытывать лишь колебательные движения относительно этих положений.

В кристаллах поваренной соли или сахарозы в обычных условиях наблюдается только колебательное движение. Однако, при температурах, близких к плавлению, у части ионов и молекул появляется способность к поступательному движению.

В хлебных и мясных продуктах при комнатной температуре молекулы углеводов и белков малоподвижны, а молекулы воды относительно свободны. Именно благодаря свободному вращению молекул воды становится возможным **диэлектрический нагрев** указанных продуктов в микроволновых печах.

Многие пищевые продукты (кондитерские, мясные изделия), нередко при внешних признаках принадлежности к твердому агрегатному состоянию (сохранение формы) имеют в своем составе ингредиенты, близкие по свойствам к жидкостям (влага, жиры). При этом крахмал и белки обладают только колебательной и отчасти вращательной подвижностью,

а влага и жиры — поступательной. Примечательно, что поступательная подвижность молекул жиров при определенных температурах 50—70°C существенно ниже, чем у молекул воды. Эти различия в динамике молекул позволяют проводить экспресс-анализ относительного содержания влаги и жиров в продукте методом ядерной магнитной релаксации.

Вместе с тем многие внешне однородные жидкие пищевые системы содержат в своем составе мельчайшие твердые частицы или пузырьки газа.

### 1.1.1. Газообразное состояние

Газообразное состояние вещества характеризуется полным отсутствием какого-либо порядка. «Газ» в переводе с греческого языка означает «хаос». Газ состоит из молекул, передвигающихся прямолинейно в предоставленном им объеме от одного столкновения до другого с большой скоростью. Так, средняя скорость движения молекул кислорода при атмосферном давлении и температуре 273 К равна 460 м/с. При этом среднее число столкновений молекул в 1 см<sup>3</sup> за одну секунду составляет  $\sim 3 \cdot 10^{11}$ .

Поведение газов в тех или иных процессах описывается математически просто, если принять, что *газ идеальный*. Модель идеального газа предполагает следующее:

- газ образован большим числом молекул (или атомов), расстояние между которыми намного больше, чем размеры самих молекул;
- молекулы газа характеризуются определенной массой, но не имеют собственного объема, т.е. они — материальные точки;
- молекулы находятся в непрерывном хаотическом движении;
- столкновения молекул между собой и со стенками сосуда — абсолютно упругие;
- между молекулами не существует притяжения или отталкивания.

**Законы идеальных газов.** Состояние любого газа может быть определено, если задать его давление  $P$ , объем  $V$  и температуру  $T$ . Переменные  $P$ ,  $V$  и  $T$ , позволяющие определять состояние газа, называют *параметрами состояния*.

**Закон Бойля — Мариотта.** Пусть  $n$  моль идеального газа при температуре  $T$  и давлении  $P_1$  занимает объем  $V_1$  мы задали состояние газа 1 ( $P_1, V_1, T$ ). Переведем газ из этого состояния в состояние 2 ( $P_2, V_2, T$ ) при постоянной температуре. Процессы, происходящие при постоянной температуре, называют *изотермическими*.

Для изотермического процесса Бойль и Мариотт опытным путем установили, что (закон Бойля — Мариотта):

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = \dots = P_i V_i,$$

при постоянной температуре произведение объема идеального газа на его давление есть величина постоянная:

$$pV = \text{const.}$$

**Закон Шарля.** Рассмотрим два состояния  $n$  моль идеального газа:

$$T_1, V_1, P \text{ (состояние 1);}$$

$$T_2, V_2, P \text{ (состояние 2).}$$

Переведем газ из состояния 1 в состояние 2 при постоянном давлении; такой процесс называют **изобарным**. Для изобарных процессов Шарль экспериментально установил закон: *отношение объема к абсолютной температуре при постоянном давлении постоянно*:

$$\frac{V}{T} = \text{const.}$$

Это означает, что с повышением температуры объем газа линейно увеличивается. Шарль установил также, что при повышении температуры на один градус объем газа увеличивается на  $1/273,16$  его первоначального значения.

**Закон Гей-Люссака.** Зададим два состояния идеального газа:

$$T_1, P_1, V \text{ (состояние 1);}$$

$$T_2, P_2, V \text{ (состояние 2).}$$

Переведем газ из состояния 1 в состояние 2 при постоянном объеме; такой процесс называют **изохорным**. Ж. Л. Гей-Люссак экспериментально установил, что при постоянном объеме давление газа, так же как и в случае закона Шарля, линейно изменяется с температурой с тем же коэффициентом пропорциональности ( $1/273,16$ ). Это значит, что при каждом повышении температуры на один градус давление газа увеличивается на  $1/273,16$  его первоначального значения.

Закон Гей-Люссака формулируется следующим образом: *отношение давления к абсолютной температуре при постоянном объеме постоянно*:

$$\frac{P}{T} = \text{const.}$$

**Уравнение состояния идеального газа.** Уравнения, которыми выражаются законы Бойля — Мариотта, Шарля и Гей-Люссака, описывают соотношения между давлением, температурой и объемом некоторого количества ( $n$  моль) идеального газа, причем один из параметров в каждом случае остается постоянным. Следовательно, эти законы можно объединить:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \dots = \frac{PV}{T}.$$

Величина полученного отношения зависит от количества исследуемого газа. Для 1 моля идеального газа величина  $pV/T$  обозначается

через  $R$  и носит название *универсальной газовой постоянной*. Следовательно, можно записать:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \dots = \frac{PV}{T} = R.$$

Окончательно для 1 моля идеального газа уравнение состояния имеет вид

$$PV = RT,$$

а для  $n$  моль:

$$PV = nRT. \quad (1.1)$$

Уравнение (1.1) впервые было получено Э. Б. Клапейроном, а значение константы  $R$  определено Д. И. Менделеевым. Поэтому уравнение (1.1) носит имя Клапейрона — Менделеева. Значение  $R$  можно получить следующим образом. Из эксперимента известно, что 1 моль идеального газа при давлении 101 325 Па (1 атм) и температуре 273,15 К (так называемые нормальные условия) занимает объем  $22,414 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  ( $\sim 22,4$  л). Отсюда:

$$R = \frac{101325 \frac{\text{Н}}{\text{м}} \cdot 22,414 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3}{1 \text{ моль} \cdot 273,15 \text{ К}} = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Физический смысл универсальной газовой постоянной можно выяснить, рассмотрев процесс нагревания 1 моля идеального газа при постоянном давлении на один градус (1 К). Уравнение состояния для начальной и конечной температуры имеет вид

$$PV_1 = RT;$$

$$PV_2 = R(T + 1).$$

Объем  $V_1$  соответствует температуре  $T$ , а объем  $V_2$  — температуре на один градус выше, т.е.  $(T + 1)$ . Вычтем из первого уравнения второе:

$$P(V_2 - V_1) = R;$$

$$P\Delta V = R.$$

Произведение  $P\Delta V$  равно работе расширения газа при постоянном давлении. Следовательно,  $R$  — *работа изобарного расширения 1 моля идеального газа при нагревании его на 1 К*.

Учитывая, что  $n/V$  есть не что иное, как концентрация вещества  $C$ , уравнение Клапейрона — Менделеева можно записать в виде

$$P = CRT. \quad (1.2)$$

---

Клапейрон (Clapeyron) Бенуа Поль Эмиль (1799—1864), французский физик и инженер. В 1820 — 1830-х гг. работал в России. Член-корреспондент Петербургской Академии наук (1830). Ввел в термодинамику индикаторные диаграммы, вывел уравнения Клапейрона и Клапейрона — Клаузиуса.

---

При высоких давлениях и низких температурах реальные газы не следуют уравнению состояния идеальных газов, так как в этих условиях уже нельзя пренебрегать ни межмолекулярными взаимодействиями, ни объемом молекул. Для математического описания поведения реальных газов предложено много уравнений, но ни одно из них не является универсальным. Наиболее распространенным является уравнение, предложенное Я. Ван-дер-Ваальсом (**уравнение Ван-дер-Ваальса**). Для 1 моля газа оно записывается следующим образом:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (1.3)$$

где  $a$  и  $b$  — эмпирические постоянные:  $b$  учитывает собственный.

Уравнение Ван-дер-Ваальса удовлетворительно описывает поведение реальных газов только при умеренно высоком давлении. Например, для диоксида углерода расчеты по уравнению Ван-дер-Ваальса дают приемлемые результаты при давлении 50—100 атм. При низких давлениях члены  $(a/V^2)$  и  $(b)$  можно не учитывать, тогда уравнение Ван-дер-Ваальса превращается в уравнение Клапейрона — Менделеева.

---

Ван-дер-Ваальс (van der Waals) Йоханнес Дидерик (23 ноября 1837, Лейден — 9 марта 1923, Амстердам), нидерландский физик, один из пионеров молекулярно-кинетической теории, член Нидерландской и Парижской академий наук, лауреат Нобелевской премии 1910 г. Ван-дер-Ваальс — автор фундаментальной монографии «Курс термодинамики», над которой он трудился много лет. Работал профессором Лейденского университета, экзаменатором был строгим, и обычно около половины студентов получали двойки и ходили на пересдачи много раз.

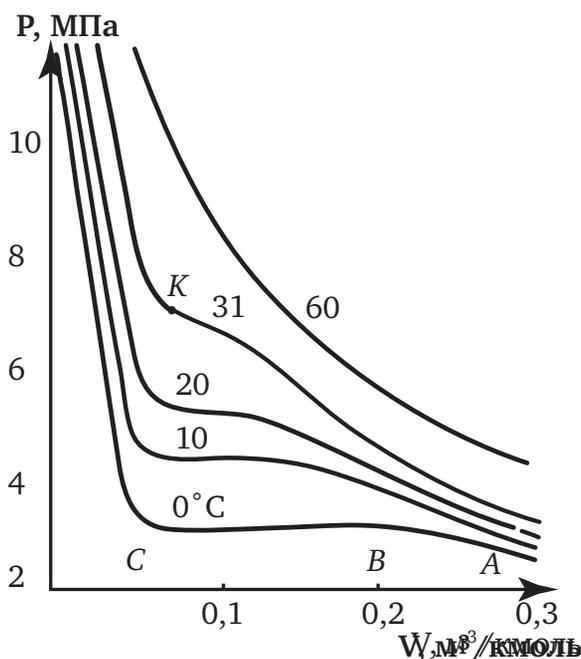
---

При достаточно высоких давлениях и низких температурах расстояния между молекулами уменьшаются, а силы взаимодействия возрастают настолько, что вещество из газообразного состояния может перейти в жидкое. Для каждого газа существует предельная температура, выше которой газ не может быть превращен в жидкость ни при каком давлении. Эта температура называется **критической**. Давление, необходимое для сжижения газа при критической температуре, называется **критическим давлением**, а объем одного моля газа при этих условиях — **критическим объемом**.

В связи с вышеизложенным все газообразные вещества при обычно наблюдаемых на Земле условиях (температура от  $-50$  до  $+50^\circ\text{C}$ ; давле-

ние — одна атмосфера) можно условно классифицировать как **газы** или как **пар**. Если критическая температура вещества ниже  $-50^{\circ}\text{C}$ , то оно является газом и не может быть сконденсировано сколь угодно большим повышением давления без изменения температуры. Вещества, у которых критическая температура выше  $+50^{\circ}\text{C}$ , напротив, могут быть переведены при комнатной температуре в жидкое состояние соответствующим повышением давления. Поэтому мы говорим, что в воздухе присутствуют газы — кислород, азот, водород, диоксид углерода и пары воды, аммиака, ртути и т. д. Ненасыщенные пары веществ подчиняются уравнениям, описывающим поведение реальных газов.

На рис. 1.1 приведены графические зависимости между объемом и давлением диоксида углерода при постоянных температурах. Такие кривые называют изотермами. У изотерм при низких температурах можно выделить три участка: *AB*, *BC* и *CD*. Участок *AB*, показывающий, что с уменьшением объема давление увеличивается, соответствует газообразному состоянию вещества (ненасыщенный пар) и описывается уравнением Ван-дер-Ваальса. Участок *BC* отвечает переходу газа в жидкость, т.е. равновесию между жидкостью и газом, находящимся в состоянии насыщенного пара. Участок *CD* характеризует жидкое состояние, так как даже при очень высоких давлениях объем жидкости практически не меняется. С повышением температуры участок *BC* уменьшается и превращается в точку перегиба (*K*). Эта точка характеризует критические параметры диоксида углерода. Как видно из диаграммы, уже при температурах, превышающих  $31^{\circ}\text{C}$ , это вещество является газом, тогда как при более низких температурах его газообразное состояние соответствует понятию «пар».



**Рис. 1.1. Зависимость между давлением и объемом  $\text{CO}_2$  при различных температурах (изотермы)**

Сжиженные газы находят широкое промышленное применение. Жидкий диоксид углерода  $\text{CO}_2$  используют для газирования фруктовых

и минеральных вод, приготовления шипучих вин. Жидкий диоксид серы  $\text{SO}_2$  применяют как дезинфицирующее средство для уничтожения плесневых грибков в подвалах, погребах, винных бочках, бродильных чанах. Жидкий азот широко используют в биологии для получения низких температур при консервировании замораживанием биологических тканей. Поскольку плотность сжиженных газов достаточно велика, то газы удобно транспортировать в баллонах именно в жидком виде.

Газообразный азот используется при хранении скоропортящихся продуктов, а газообразный озон — в качестве дезинфицирующего средства.

### 1.1.2. Жидкое состояние

В отличие от газов, жидкости характеризуются более сложным внутренним строением. Между молекулами жидкости действуют достаточно интенсивные силы взаимного притяжения, что определяет высокую плотность жидкостей и своеобразный характер молекулярного движения. Тепловое движение молекул жидкости включает колебательное, вращательное и поступательное движения. Каждая молекула в течение какого-то времени колеблется около определенного положения равновесия, затем перемещается на расстояние, соизмеримое с собственными размерами, и занимает новое равновесное положение. Скорость такой миграции зависит от природы вещества и частоты перемещений. Обычно частота поступательных «перескоков» молекул жидкости составляет  $\sim 10^{10}$  Гц (столько их происходит за 1 с). Именно миграция молекул нередко ограничивает (лимитирует) скорости химических реакции в жидкости и определяет ее текучесть.

Силы межмолекулярного притяжения не дают молекулам жидкости далеко удаляться друг от друга. Суммарный эффект взаимного притяжения можно представить как внутреннее давление жидкостей, которое достигает огромных значений. Этим объясняется ничтожно малая сжимаемость жидкостей. Так, для уменьшения объема воды на 1 % требуется давление  $\sim 2000$  атм.

Многие жидкости состоят из полярных молекул (см. далее), между которыми может возникать электростатическое притяжение. В результате образуются агрегаты, состоящие из большого числа молекул. Образование таких молекулярных агрегатов называется *ассоциацией*, а подобные жидкости — *ассоциированными жидкостями*. К ним относятся вода, ацетон, спирты, ледяная уксусная кислота и т. п. Ассоциированные жидкости обладают более высокой диэлектрической проницаемостью, меньшей летучестью и большей теплотой испарения. С повышением температуры усиливается тепловое движение молекул, и агрегаты могут распадаться.

Методами рентгеновского анализа доказано, что в отдельно выбранных микрообъемах жидкостей есть некоторая упорядоченность в пространственном расположении молекул. Вблизи каждой молекулы жидкости наблюдается закономерное расположение соседних молекул — так называемый *ближний порядок*. При удалении от данной

молекулы на некоторое расстояние эта закономерность нарушается. Во всем же объеме жидкости порядка в расположении частиц не наблюдается — отсутствует **дальний порядок**.

Таким образом, любая жидкость сочетает в себе элементы газообразного состояния (неупорядоченность) и кристаллического (элементы ближнего порядка). Наиболее ярко элементы кристаллического состояния проявляются в так называемых жидких кристаллах, где форма молекул способствует определенной ориентации их друг относительно друга. Двойственная природа жидкого состояния проявляется и в механических свойствах: при медленном погружении тела в жидкость она оказывает сравнительно малое сопротивление, но при быстром ударе того же тела об ее поверхность она ведет себя как твердое вещество. При фотографировании столкновения летящей пули со струей воды было зарегистрировано в первый момент образование осколков, как если бы пуля пробила настоящее стекло. Лишь по истечении долей секунды эти осколки приобретали форму капель.

Поверхность жидкости, соприкасающаяся с другой средой, например, с ее собственным паром, находится в особых условиях по сравнению с остальной массой жидкости. Эти особые условия возникают потому, что молекулы поверхностного слоя, в отличие от молекул в ее глубине, подвергаются неодинаковому притяжению. Поскольку плотность газа меньше плотности жидкости, то равнодействующая всех сил притяжения будет направлена внутрь жидкости перпендикулярно ее поверхности. Это приводит к тому, что поверхность жидкости всегда стремится сократиться. Этим объясняется шарообразная форма капель (шар имеет минимальную поверхность при заданном объеме) и идеально гладкая поверхность жидкостей в широком сосуде. Количественной мерой стремления поверхности к сокращению является **поверхностное натяжение**  $\sigma^1$  — работа, которую необходимо затратить на образование  $1 \text{ м}^2$  новой поверхности. Единицами измерения о являются Дж/ $\text{м}^2$  или Н/м. Величина поверхностного натяжения зависит от природы вещества, природы поверхности раздела фаз и температуры. Например, при  $273 \text{ К}$  поверхностное натяжение воды равно  $0,073 \text{ Дж}/\text{м}^2$ , а у октана оно существенно меньше и составляет  $0,022 \text{ Дж}/\text{м}^2$ . Если жидкость граничит не с собственным паром, а с другой жидкостью или твердым телом, то поверхностное натяжение ее меньше. Так, поверхностное натяжение воды на границе с бензолом составляет  $0,033 \text{ Дж}/\text{м}^2$ .

С повышением температуры ослабляются силы взаимного притяжения между молекулами. Соответственно уменьшается и поверхностное натяжение. От поверхностного натяжения зависит способность жидкости смачивать поверхности твердых тел, высота ее подъема в тонких капиллярах, размер капель распыляемой жидкости и размер пузырьков газа, продуваемого через жидкость.

---

<sup>1</sup> Поверхностное натяжение подробно рассматривается во второй части данного пособия.

Жидкости обладают свойством, известным как «**вязкость**». Вязкость жидкости проявляется в ее сопротивлении при течении. Течение можно рассматривать как перемещение тонких слоев жидкости, движущихся параллельно друг другу. При этом между слоями возникает сила внутреннего трения. Эта сила  $F$  определяется уравнением Ньютона:

$$F = \eta \cdot S \cdot \frac{dU}{dx},$$

где  $(dU/dx)$  — градиент скорости в направлении, перпендикулярном движению жидкости;  $S$  — поверхность трущихся слоев,  $\eta$  — **вязкость жидкости**. Единицей измерения  $\eta$  в системе СИ является Па·с. Вязкость, равная 1 Па·с, соответствует вязкости такой жидкости, у которой при градиенте скорости 1 (м/с на 1 м) сила трения между слоями площадью 1 м<sup>2</sup> равна 1 Н. Часто для измерения вязкости применяют и несистемные единицы — пуазы (в честь Пуазейля). Вязкость воды при 293 К равна 1 сП.

---

Пуазейль (Пуазей) (Poiseuille) Жан Луи Мари (1799—1869), французский врач и физик. Написал труды по физиологии дыхания, динамике кровообращения. Первым применил (1828) ртутный манометр для измерения кровяного давления животных. Экспериментально установил закон истечения жидкости.

---

С повышением температуры увеличиваются средние расстояния между молекулами жидкости, ослабляется взаимное притяжение между ними и соответственно уменьшается вязкость жидкости. Например, при повышении температуры от 273 до 373 К вязкость воды уменьшается от 1,792 до 0,284 мПа·с. Вязкость некоторых жидкостей приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

**Вязкость некоторых жидкостей при 273 К**

Жидкость	Вязкость, мПа·с	Жидкость	Вязкость, мПа·с
Вода	1,00	Уксусная кислота	1,21
Этанол	1,20	Этилацетат	0,458
Диэтиловый эфир	0,233	Линолевая кислота	17,6
Этиленгликоль	19,9	Глицерин	1490

Вязкость является очень важной физико-химической характеристикой жидкостей. Ее необходимо учитывать при различных технических расчетах, например, при определении расхода энергии на перемешивание жидкости или на перемещение ее по трубопроводам. Во многих случаях по вязкости судят о готовности или качестве продуктов или полупродуктов пищевых производств. Например, при изготовлении шоколадных изделий одним из основных полупродуктов является какао

тертое, получаемое при дроблении и размоле какао-бобов. Какао тертое имеет жидкую консистенцию, и ее вязкость не должна быть выше 6 Па·с. Чем ниже вязкость какао тертого, тем легче в дальнейшем идут процессы обработки и формования шоколада.

Нетрудно видеть, что вязкость конкретной жидкости является результатом действия сразу нескольких структурных факторов: величины дипольного момента, числа полярных группировок в молекуле, массы молекулы, длины углеводородного фрагмента и многих других.

Следует отметить, что наряду с жидкостями вязкостью обладают также газы и твердые вещества. Для первых вязкость на много порядков ниже, чем для жидкостей, а для вторых — существенно выше.

### 1.1.3. Твердое состояние вещества

Твердые тела способны сохранять не только объем, но и форму. Сохранение формы является главным внешним отличием твердых тел от жидкостей и газов. Основным видом движения частиц в твердых телах является колебательное их движение относительно положений равновесия.

Существует и поступательное (трансляционное) перемещение частиц твердых тел. Скорость поступательного движения основных «строительных блоков» кристаллической решетки чрезвычайно низка и составляет сотые доли миллиметра в год. Например, при длительном контакте пластинок свинца и меди на поверхности меди появляются вкрапления свинца, а на свинцовой пластинке — меди.

Все твердые тела делятся на *кристаллические* и *аморфные*. В кристаллических телах атомы, молекулы или ионы расположены в определенном для каждого вещества порядке, и этот порядок распространяется на весь объем — дальний порядок. В аморфных телах упорядоченное расположение частиц распространяется, так же как и в жидкостях, только на соседние частицы — ближний порядок. Во всем же объеме аморфного тела порядка в расположении частиц не наблюдается. В этом отношении аморфные тела можно рассматривать как жидкости с аномально большой вязкостью.

Очень часто аморфная и кристаллическая формы являются различными состояниями одного и того же вещества. Так, диоксид кремния встречается в природе в форме хорошо ограненных кристаллов кварца (горный хрусталь) и в аморфном виде (минерал кремнезем). Углерод также может быть кристаллическим (алмаз или графит) и аморфным (сажа).

Кристаллическое состояние является более устойчивым. Поэтому естественным процессом в твердых телах является постепенный переход вещества из аморфного состояния в кристаллическое. В обычных условиях этот процесс идет очень медленно. Повышение температуры может его ускорить.

Порядок в пространственном расположении основных структурообразующих элементов кристаллических тел (атомов, ионов, моле-

кул) — **пространственная кристаллическая решетка** — определяет основные внешние признаки кристаллического состояния. Этими признаками являются:

- определенная и ясно выраженная температура перехода в жидкое состояние (температура плавления);
- определенная геометрическая форма одиночных кристаллов;
- анизотропия.

**Анизотропия** — это неодинаковость физических свойств кристалла в разных направлениях. Такие свойства, как механическая прочность, теплопроводность, электропроводность, поверхностное натяжение, показатель преломления, измеренные у кристаллов по разным осям и граням, могут быть различными. Анизотропия обусловлена различной плотностью расположения частиц в различных направлениях кристаллической решетки. У аморфных тел, как и у жидкостей и газов, анизотропии нет.

По виду структурообразующих элементов, из которых построена кристаллическая решетка, и действующих между ними сил различают четыре типа кристаллов: молекулярные, атомные, ионные и металлические (рис. 1.2).

В **молекулярных** кристаллах (см. рис. 1.2) структурными элементами кристаллической решетки являются полярные или неполярные молекулы. Поскольку силы взаимодействия между молекулами относительно слабы, то вещества с такой кристаллической решеткой обладают малой твердостью, низкими температурами плавления и кипения. Типичными примерами веществ с молекулярной кристаллической решеткой являются сахароза, фруктоза, аскорбиновая и лимонная кислоты, глицин, твердый диоксид углерода.

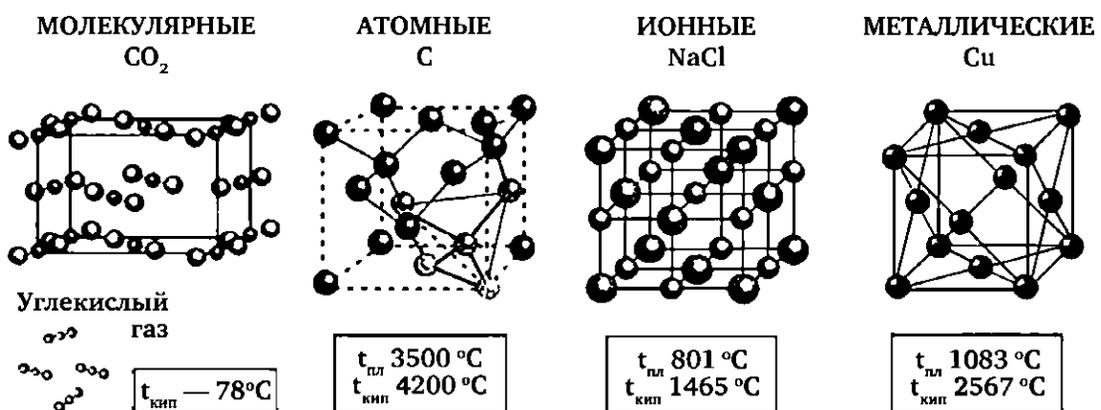


Рис. 1.2. Различные типы кристаллической решетки

Если структурным элементом кристаллической решетки являются атомы, связанные ковалентными связями, то такие решетки называются **атомными** (см. рис. 1.2). Прочные ковалентные связи придают веществам с атомной решеткой большую твердость, высокую прочность, высокую температуру плавления, малую растворимость. К веществам с атомной решеткой относятся алмаз, графит, кремний, бор. Для

кристаллов с чисто ковалентной связью понятие молекулы может быть распространено на весь кристалл. Так, кристалл алмаза можно рассматривать как одну гигантскую молекулу.

**Ионные** кристаллические решетки (см. рис. 1.2) характерны для большинства неорганических солей, например, поваренной соли (NaCl). Они образованы правильно чередующимися в пространстве положительно и отрицательно заряженными ионами. В таких кристаллах каждый ион окружен некоторым количеством ионов противоположного знака. В случае NaCl каждый ион натрия имеет симметричное ближайшее окружение из шести ионов хлора, а ион хлора — из шести ионов натрия.

Таким образом, обычное понятие молекулы в большинстве случаев не применимо к хлориду натрия и другим солям. В твердом состоянии, в расплаве и водном растворе существует лишь смесь катионов и анионов, в которой невозможно выделить электронейтральный фрагмент NaCl, соответствующий химической формуле данного вещества.

Силы взаимодействия между ионами достаточно велики, например, для NaCl энергия кристаллической решетки составляет 763,7 кДж/моль (при 298 К). Поэтому вещества с ионной решеткой обладают большой прочностью, высокой температурой плавления. Их расплавы и растворы хорошо проводят электрический ток.

**Энергией кристаллической решетки** называют то количество энергии, которое необходимо затратить на разрушение 1 моля кристалла и перевод частиц, составляющих его решетку, в состоянии идеального газа (при постоянной температуре). Например, для **ионных кристаллов** AgCl при 298 К она составляет 886 кДж/моль, а для **молекулярных кристаллов** бензохинона при той же температуре — всего 63 кДж/моль.

**Металлы** имеют кристаллические решетки (см. рис. 1.2), построенные из положительно заряженных ионов и свободных электронов, перемещающихся между ионами («электронный газ»). Именно свободные электроны осуществляют достаточно прочную связь катионов друг с другом и определяют типичные свойства металлов — высокую тепло- и электропроводность, хорошую пластичность, характерный металлический блеск.

Наряду с указанными типами кристаллических решеток известны смешанные и переходные решетки с различными типами связей. Например, в кристаллогидрате  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  одновременно присутствуют ионы —  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и нейтральные молекулы —  $\text{H}_2\text{O}$ . Соответственно наблюдается широкий спектр ион — ионных и ион-молекулярных взаимодействий.

Между типичными кристаллическим и аморфным состояниями веществ возможно и промежуточное, которое получило название **стеклообразного состояния**. В стеклообразном состоянии могут находиться алюмосиликаты, сахара, органические полимеры. Структуру стекол можно рассматривать как скопление микроструктурных обра-

зований — **кристаллитов**. В своей центральной части кристаллиты имеют упорядоченное строение, близкое к нормальной кристаллической решетке, но по мере перехода к периферии, структура кристаллитов все более нарушается, так что между кристаллитами имеются зоны с аморфным распределением частиц.

## 1.2. Элементы строения молекул

Все предметы окружающего нас мира состоят из **молекул** или **ионов**. Молекула — это наименьшая частица вещества, сохраняющая его свойства. Основные сведения о строении молекул (размеры атомов, длины связей и углы между ними, пространственная конфигурация молекул) были получены на основании **дифракционных методов**: рентгеноструктурного анализа монокристаллов (см. далее) и электронографии веществ в газовой фазе. В табл. 1.2 и 1.3 приведены значения ионных радиусов некоторых элементов и межатомных расстояний и углов между связями органических молекул.

Таблица 1.2

Ионные радиусы по Полингу для координационного числа 6

Ион	Величина радиуса, Å	Ион	Величина радиуса, Å	Ион	Величина радиуса, Å
Al <sup>3+</sup>	0,50	Na <sup>+</sup>	0,95	F <sup>-</sup>	1,36
Fe <sup>3+</sup>	0,62	K <sup>+</sup>	1,33	Cl <sup>-</sup>	1,81
Fe <sup>2+</sup>	0,75	Mg <sup>2+</sup>	0,65	Br <sup>-</sup>	1,95
Ni <sup>2+</sup>	0,78	Ca <sup>2+</sup>	0,99	I <sup>-</sup>	2,16

Примечательно, что при изменении координационного числа ионный радиус также изменяется. Поправка может составлять от +3 % (координационное число 8) до +12 % (координационное число 12). Таким образом, у одного и того же иона может быть зафиксировано несколько ионных радиусов в различных химических соединениях. В случае Al<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> наиболее распространенной действительно является координация шести атомов или ионов, однако для кальция характерно координационное число 8, а не 6; для магния и натрия — 7. Следует также отметить, что существует несколько систем оценки ионных радиусов. Например, согласно Гольдшмидту радиус иона кальция равен 1,06 Å, а по Белову и Бокию — 1,04 Å. Ионные радиусы некоторых многоатомных анионов и катионов составляют по различным оценкам: 1,92 Å (CN), 2,36 Å (ClO<sub>4</sub>); 1,89 Å и 2,57 Å (NO<sub>3</sub>); 1,53 и 1,33 Å (OH<sup>-</sup>), 1,89 Å (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), 2,04 и 3,47 Å (NMe<sub>4</sub><sup>+</sup>). Как видно из приведенных в табл. 1.3 данных, расстояния C-C мало изменяются при переходе от одного соединения к другому и от парообразной фазы — к кристаллической. В среднем они равны 1,54 Å. То же относится и к связи C=O: ее длина равна 1,2 Å. Однако длины связей C-O(H) для газовой фазы и кристалла отличаются довольно существенно. Это связано с тем обстоятельством,

что в кристалле протон группы -COOH образует **водородные связи** с атомами кислорода соседних молекул, его взаимодействие с «собственным» атомом кислорода ослабевает, а сопряженная связь C-O укорачивается.

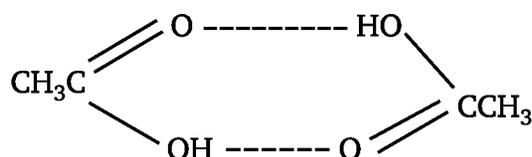
Таблица 1.3

**Межъядерные расстояния и углы между связями в многоатомных молекулах органических соединений**

Название	Межъядерные расстояния, Å	Угол между связями	Метод измерения
Уксусная кислота CH <sub>3</sub> COOH	C-C 1,54 C-O 1,24 C-OH 1,43	OCO 130° CCO(H) 120,5°	Газовая электронография
Этиловый спирт CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	C-H 1,09 C-C 1,54 C-O 1,48	HCH 109,5° CCO 109,5°	
Щавелевая кислота (COOH) <sub>2</sub>	O-H 0,96 C-C 1,54 C-O 1,22 C-OH 1,37	OCO 125° CCO 122°	
Щавелевая кислота (α-форма) (COOH) <sub>2</sub>	C-C 1,56 C-O 1,19 C-OH 1,29	OCO 128,15° CCO(H) 122,7° CCO 119°	Рентгеноструктурный анализ
Глицин NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	C-C 1,52 C-O 1,39 C-N 1,52	OCO 122° CCO(H) 122,7° CCN 139°	

Примечательно, что в молекуле глицина протон локализован не на атоме кислорода, а на атоме азота. Это хорошо видно из рентгеноструктурных данных: обе связи C-O равноценны и имеют длину, бóльшую, чем у связей C=O (~1,2 Å), но меньшую, чем у C-O(H) — 1,43 Å. Средние длины связей C-N находятся в пределах 1,09—1,07 Å.

Структурные исследования показали, что между несколькими электроотрицательными атомами может существовать специфическое взаимодействие — **водородная связь**. Формально атом водорода может соединяться ковалентной связью лишь с одним атомом. Однако, как показали структурные исследования, протон может образовывать связи разной степени прочности и разной длины одновременно с двумя, тремя (бифуркатные связи) и даже четырьмя (трифуркатные связи) донорными атомами (кислород, азот). В частности, давно известна способность некоторых органических кислот, например уксусной, к образованию димеров:



Исследование структуры таких димеров приводит к выводу, что водородный атом, сохраняя преимущественно связь с кислородным

атомом своей молекулы, одновременно образует более слабую связь с атомом кислорода другой молекулы. Энергия такой связи может достигать 20—30 кДж/моль, тогда как для обычных ковалентных связей она равна 120—600 кДж/моль. Обычно в биологических молекулах атомы, удерживаемые водородными связями, находятся на расстоянии от 2,5 до 3,2 Å. Атом водорода (или протон) находится, как правило, на расстоянии 0,95—1,0 Å от одного электроотрицательного атома и на расстоянии 1,4—2,2 Å от других.

Длительное время считали, что водородные связи играют определяющую роль при стабилизации оптимальной конформации биологических молекул. Позже многие исследователи пришли к выводу, что вклад водородных связей несколько преувеличивался. Тем не менее хотя у отдельной водородной связи энергия низка, если их число достаточно велико, то они способны придать большой молекуле устойчивую структуру.

С помощью рентгеновской кристаллографии (рентгеноструктурный анализ) можно в общем случае определить точный состав и расположение атомов почти в любой молекуле. Однако метод имеет и ряд ограничений.

Во-первых, молекула должна находиться в кристаллическом твердом состоянии, что приводит к геометрическим искажениям, возникающим при упаковке ее с соседними молекулами. Таким образом, распространение сведений о строении молекулы в кристалле на ее строение в растворе или расплаве следует делать с большой осторожностью. Кроме того, следует помнить, что кристаллическую фазу нередко образуют молекулы, имеющие какую-то одну пространственную конфигурацию, наилучшим образом «пакующиеся» в кристалл, тогда как в растворе могут присутствовать в равновесии сразу несколько конформеров.

Во-вторых, система не должна подвергаться фотохимическому разложению при облучении ее рентгеновским излучением в течение суток. Известно довольно большое количество кристаллов, строение которых не удается расшифровать именно по этой причине.

В-третьих, интересующая исследователя система должна образовывать подходящие по размеру для кристаллографического исследования монокристаллы, исключаящие две проблемы: двойникование и разупорядочивание.

Для жирных спиртов, жирных кислот и глицеридов монокристаллов получить не удастся, хотя эти соединения существуют в кристаллическом состоянии. Поэтому их изучают только с помощью *рентгенофазового анализа*, не позволяющего определять координаты атомов, длины связей и валентные углы.

В-четвертых, число атомов, положения которых предстоит определить, не должно быть слишком большим.

В некоторых случаях затруднения вызывает локализация атомов водорода. Поэтому расстояния С-Н или О-Н приведены не для всех молекул, структуры которых расшифрованы посредством рентгенографии.

В настоящее время при благоприятных условиях можно провести исследования от кристаллизации до воспроизведения структуры в течение 2—10 дней. Вместе с тем нередко на выделение монокристалла из жидкой фазы уходят годы. Для большинства низкомолекулярных пищевых ингредиентов (ди- и моносахариды, пищевые кислоты) структурные данные имеются. Однако решение проблемы изучения продуктов их взаимодействия с ионами металлов остается актуальным и в настоящее время.

**Дифракционные методы.** Дифракционные методы исследования структуры вещества основаны на изучении углового распределения интенсивности рассеивания исследуемым веществом рентгеновского излучения,  $\gamma$ -излучения, потока электронов или нейтронов.

В кристаллическом теле, в отличие от аморфного, атомы ионы или молекулы располагаются в определенном порядке, который периодически повторяется при перемещении вдоль любой из осей координат. Такое закономерное расположение атомов или ионов в кристалле характеризуется понятием «пространственная решетка». Для характеристики пространственной решетки кристалла обычно выбирают ее наименьшую часть (элементарная ячейка) в виде такой простейшей геометрической фигуры, повторяя которую в трех измерениях можно построить всю решетку. Параметры элементарной ячейки однозначно характеризуют любую кристаллическую структуру. В общем случае элементарная ячейка имеет форму косоугольного параллелепипеда с ребрами  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и углами  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ .

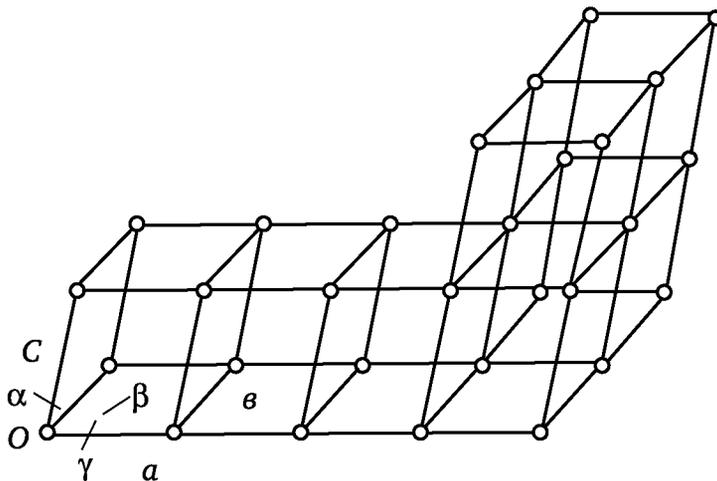


Рис. 1.3. Пространственная кристаллическая решетка

В пространственной кристаллической решетке через отдельные группы атомов (узлы) можно провести множеством способов ряды параллельных равноотстоящих узловых плоскостей, структурно тождественных между собой. Расстояние  $d$  между двумя соседними параллельными плоскостями называется *межплоскостным расстоянием*. Каждая индивидуальная кристаллическая структура характеризуется присущей ей одной совокупностью межплоскостных расстояний.

Кристаллические вещества подразделяются на сравнительно крупные правильно ограненные **монокристаллы** и **поликристаллы** — конгломерат мелких кристалликов, нередко имеющих неправильное ограничение. Для первых общая картина дифракции позволяет установить координаты всех атомов, измерить межатомные расстояния и радиусы атомов (рентгеноструктурный анализ), а для вторых — оценить степень кристалличности вещества и измерить межплоскостные расстояния (рентгенофазовый анализ).

Современные представления о строении сахарозы, фруктозы, глюкозы, аскорбиновой и лимонной кислот, а также большинства аминокислот получены на основании данных рентгеноструктурного анализа. Витамины, как сравнительно низкомолекулярные соединения, можно успешно исследовать методами органической химии. Однако при исследовании самого сложного из них (витамина В<sub>12</sub>) возникла необходимость в более тонких методах. После восьмилетних кропотливых исследований в 1956 г. Дороти Кроуфорд-Ходжкин (Нобелевская премия по химии 1964 г.) из Оксфордского университета определила его строение методом рентгеноструктурного анализа без применения ЭВМ и современной техники. В кристаллическом виде были выделены ферменты уреазы, пепсин, вирусы табачной мозаики и полиомиелита. Методом рентгеноструктурного анализа установлено их строение (Нобелевская премия по химии 1946 г.)

Пространственная кристаллическая структура органических соединений построена из молекул, связанных между собой силами межмолекулярного взаимодействия. Соединения с длинной углеводородной цепью (глицериды, жирные кислоты), как правило, не образуют монокристаллов. Однако применение рентгенофазового анализа позволяет производить их идентификацию и определять важные характеристики строения кристаллов. При кристаллизации углеродные цепи располагаются параллельно друг другу своими продольными осями, образуя слои, разделенные плоскостями концевых групп. При этом возникает специфический набор больших межплоскостных расстояний (рис. 1.4) увеличивающихся по мере роста длины цепи в гомологическом ряду.

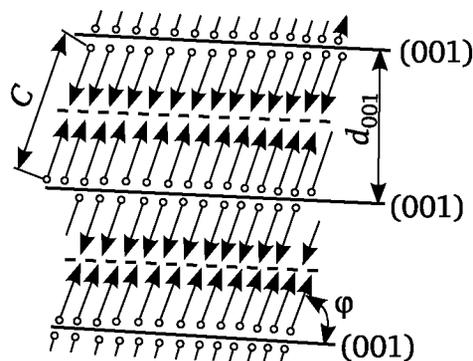


Рис. 1.4. Схема кристаллизации соединений с длинной углеводородной цепью

Наряду с большим интервалом, измеряемым десятками ангстрем, кристаллическая структура рассматриваемых соединений характери-

зуются набором малых межплоскостных расстояний, связанных с боковыми интервалами между углеродными цепями. Малые интервалы не превышают 4—5 Å. В отличие от большого интервала, малые интервалы не претерпевают изменений при переходе от одного гомолога к другому. Таким образом, идентичность малых интервалов служит основанием для того, чтобы отнести исследуемые соединения к одному и тому же гомологическому ряду в определенной полиморфной форме. На основании анализа наборов межплоскостных расстояний были установлено строение многих поликристаллических соединений с длинной углеродной цепью.

### 1.3. Электрические свойства молекул

Молекула представляет собой систему из положительно заряженных ядер и молекулярных электронных орбиталей. Если центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадают, то такую молекулу называют *неполярной*. Примером неполярных молекул могут служить простые вещества, состоящие из атомов одного вида ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ), или сложные многоатомные молекулы с симметричным распределением электронной плотности, например,  $CO_2$  ( $O=C=O$ );  $C_6H_6$ ;  $CCl_4$ . Если же центры тяжести зарядов не совпадают, то такие молекулы называются *полярными*. У них асимметричное расположение электронной плотности относительно ядер. Это —  $HCl$ ,  $H_2O$ ,  $CHCl_3$  (хлороформ) и т. п.

Из-за смещения зарядов друг относительно друга полярные молекулы образуют электрические диполи. *Диполь* — система одинаковых по величине и противоположных по знаку зарядов (так называемых эффективных зарядов  $\delta^+$  и  $\delta^-$ ) в электронейтральной молекуле. Диполь характеризуется *дипольным моментом* — произведением эффективного заряда  $\delta$  на расстояние между зарядами  $l$ :

$$\vec{\mu} = \delta \cdot l. \quad (1.4)$$

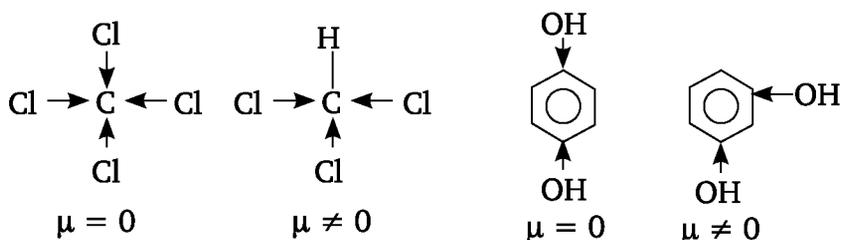
В системе СИ единицей измерения дипольного момента является [Кл·м], но на практике чаще используют несистемную размерность — Дебай [D]:  $1 D = 3,336 \cdot 10^{-30}$  Кл·м.

Электрический *дипольный момент* — векторная величина, характеризующая асимметрию распределения положительных и отрицательных зарядов в электрически нейтральной системе. При этом вектор дипольного момента направлен от центра тяжести отрицательных зарядов к центру тяжести положительных. Дипольный момент химической связи обусловлен смещением электронного облака в сторону одного из атомов.

Порядок величины дипольного момента двухатомной молекулы определяется произведением величины заряда электрона ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл) на длину химической связи ( $\sim 10^{-10}$  м), он составляет  $10^{-29}$  Кл·м. В справочной литературе дипольный момент приводят в Дебаях (D или Д),

по имени Питера Дебая (Нобелевская премия 1936 г. по химии за вклад по исследованиям дипольных моментов).

Для сложных молекул дипольный момент равен векторной сумме дипольных моментов всех связей:



Таким образом, измерение является одним из методов установления структуры молекул. Величина дипольного момента может быть измерена спектроскопически или с помощью диэлектрической проницаемости.

Спектроскопические методы основаны на эффектах сдвига и распределении спектральных линий в электрическом поле и отличаются высокой точностью измерения. Для пропана  $\mu = 0,085$  D, пропилена —  $\mu = 0,364$  D, толуола —  $\mu = 0,375$  D. Область применения метода микроволновой спектроскопии ограничена небольшими молекулами, не содержащими «тяжелых» атомов.

Наибольшее распространение получил метод измерения дипольных моментов в разбавленных растворах неполярных растворителей посредством *диэлектрической проницаемости* (табл. 1.4).

Таблица 1.4

Дипольные моменты некоторых молекул

Вещество	Дипольный момент, измеренный по диэлектрической проницаемости, D, в бензоле в газовой фазе		Дипольный момент, измеренный по спектральным данным
Вода	1,83	1,84	1,85
Ацетон	2,83	2,85	2,90
Аммиак	1,41	1,48	1,48

Для этанола  $\mu = 1,68$  D, для хлороформа  $\mu = 1,06$  D. Таким образом, дипольный момент может служить мерой (количественной характеристикой) полярности молекул: чем больше  $\mu$ , тем «полярнее» вещество. Как видно из приведенных данных, степень полярности возрастает в ряду хлороформ — этанол — вода — ацетон.

Величина дипольного момента оказывает огромное влияние на свойства поверхностно-активных веществ, широко применяемых в пищевых технологиях. Примечательно, что в больших молекулах, имеющих только одну полярную группу, значение  $\mu$  мало зависит от строения углеводородного радикала.

Полярные и неполярные молекулы под действием внешнего электрического поля деформируются и приобретают *индуцированный*, или *наведенный*, дипольный момент:

$$\mu = \alpha \cdot E, \quad (1.5)$$

где  $\alpha$  — молярная поляризуемость. Она характеризует способность молекул (молекулярных орбиталей и ядер) деформироваться (смещаться вдоль поля) в электрическом поле. Она мала у «жестких» молекул, например, предельных углеводородов, содержащих только  $\sigma$ -связи, и велика у молекул, имеющих сопряженные двойные связи с делокализованными электронами. Поляризуемость в выражении (1.5) называют **деформационной поляризуемостью**. Она складывается из электронной и атомной поляризуемости (поляризуемость за счет смещения электронов и ядер):

$$\alpha = \alpha_{\text{эл}} + \alpha_{\text{ат}}. \quad (1.6)$$

Постоянный дипольный момент и молярная поляризуемость являются фундаментальными характеристиками молекул вещества. Широкое экспериментальное измерение дипольных моментов и величин молярной поляризуемости стало возможным, когда удалось через понятие **молярной поляризации** количественно связать микрохарактеристики веществ ( $\alpha$ ,  $\mu$ ) с макрохарактеристиками — плотностью и диэлектрической проницаемостью.

**Молярная поляризация** — это те изменения, которые происходят с молекулой во внешнем постоянном электрическом поле: ориентация полярных молекул вдоль силовых линий поля и их деформация. Последний эффект наблюдается как у полярных, так и у неполярных молекул.

Поляризация молекул вещества во внешнем электрическом поле приводит к снижению напряженности этого поля (по сравнению с вакуумом) и является причиной возникновения такого свойства вещества, как **диэлектрическая проницаемость**  $\epsilon$  — отношение емкости конденсатора, заполненного веществом, к емкости того же конденсатора, между пластинами которого — вакуум. Величина  $\epsilon$  входит в свойство вещества, называемое **молярной поляризацией**  $P$ :

$$P = \frac{(\epsilon - 1) \cdot M}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{\rho}. \quad (1.7)$$

Здесь  $M$  — молярная масса;  $\rho$  — плотность вещества. Связь  $P$  и  $\alpha$  неполярных веществ передает уравнение Клаузиуса — Мосотти:

$$P = \frac{(\epsilon - 1) \cdot M}{(\epsilon + 2) \cdot \rho} = \frac{4}{3} \pi \cdot N_A \cdot \alpha, \quad (1.8)$$

где  $N_A$  — число Авогадро. Согласно формуле (1.6), молярная поляризация неполярных веществ обусловлена только деформацией молекул в электрическом поле и складывается из электронной и атомной поляризации:

$$P = P_{\text{эл}} + P_{\text{ат}}. \quad (1.9)$$

В случае полярных веществ необходимо учитывать снижение напряженности внешнего электрического поля вследствие ориентации постоянных диполей вещества вдоль силовых линий поля, и в выражение (1.9) следует добавить еще одно слагаемое, учитывающее этот эффект, —  $P_{ор}$  — **ориентационную поляризацию**:

$$P = P_{эл} + P_{ат} + P_{ор}. \quad (1.10)$$

Молярная поляризация для полярных веществ определяется уравнением Ланжевена — Дебая:

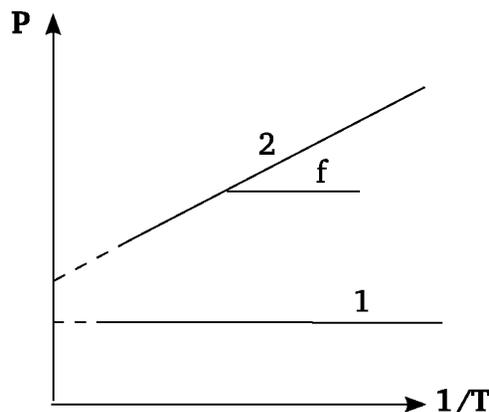
$$P = \frac{(\epsilon - 1) \cdot M}{(\epsilon + 2) \cdot \rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (1.11)$$

или

$$P = \frac{(\epsilon - 1) \cdot M}{(\epsilon + 2) \cdot \rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha + \frac{4}{9} \pi N_A \frac{\mu^2}{kT}, \quad (1.12)$$

где  $\mu$  — постоянный дипольный момент молекул вещества;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура. Первое слагаемое правой части уравнения (1.12) отвечает за деформационную поляризуемость (электронную и атомную), а второе — за ориентационную.

Из уравнения (1.12) следует другой метод экспериментального определения дипольного момента молекул веществ.



**Рис. 1.5. Зависимость молярной поляризации от температуры для неполярного (1) и полярного (2) веществ**

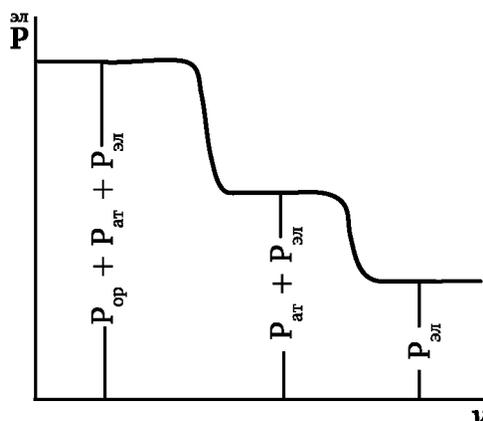
Действительно, согласно выражению (1.12) от температуры зависит только ориентационная составляющая молярной поляризации, и если опытные данные по зависимости  $P$  от  $T$  расположить в координатах  $P = f(1/T)$ , то из тангенса угла наклона прямой  $\operatorname{tg} f$  (рис. 1.5), проведенной через экспериментальные точки, можно рассчитать  $\mu$ :

$$\operatorname{tg} f = \frac{4}{9} \cdot \frac{\pi \cdot N_A \cdot \mu^2}{k}.$$

Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен деформационной составляющей  $P$ :

$$P_{\text{деф}} = \frac{4}{3} \pi \cdot N_A \cdot \alpha.$$

**Поляризация молекул в переменном электрическом (электромагнитном) поле.** В переменном электрическом поле молекулы веществ также поляризуются. Зависимость молярной поляризации *полярных молекул* от частоты электрического (или электромагнитного) поля  $\nu$  схематически можно изобразить, как на рис. 1.6.



**Рис. 1.6. Зависимость молярной поляризации от частоты внешнего электрического поля для гипотетической полярной молекулы**

Видно, что при повышении частоты поля (до  $\sim 10^{10}$  Гц) вклад ориентационной составляющей исчезает, так как при столь больших частотах поля молекулы не успевают ориентироваться вслед за полем (оно меняет свое направление  $10^{10}$  раз за секунду). При частотах  $\sim 10^{15}$  Гц (это частота электромагнитного поля видимого света) исчезает и атомная поляризация: за изменением электрического поля успевают «следить» только электроны, здесь  $P = P_{\text{эл}}$ .

При поляризации вещества под действием видимого света можно принять, что диэлектрическая проницаемость равна квадрату показателя преломления вещества:  $\epsilon = n^2$  ( $n$  — отношение синуса угла падения к синусу угла преломления)<sup>1</sup>. В этом случае молярная поляризация заменяется *молярной рефракцией*  $R$ :

$$P = P_{\text{эл}} = \frac{(n^2 - 1) \cdot M}{(n^2 + 2) \cdot \rho} = R = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha = 2,54 \cdot 10^{24} \alpha. \quad (1.13)$$

Мы пришли к известной формуле Лоренца — Лоренца для молярной рефракции.

<sup>1</sup> По Максвеллу  $\epsilon = n^2$  только для лучей с бесконечно большой длиной волны ( $\lambda = \infty$ ), и  $R = P$  только в тех случаях, когда  $n$  слабо изменяется с длиной волны. Для лучей света с конечной  $\lambda$  величина  $P \neq R$ .

Определение молярной рефракции  $R$  веществ играет важную роль в органической химии. Дело в том, что молярная рефракция, подобно объему, является **аддитивным свойством вещества**. Так, было установлено, что величина  $R$  членов гомологических рядов отличается на постоянную величину (инкремент) для группы  $-\text{CH}_2-$ , равную в среднем  $4,498 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Вычитая значение  $R$  для  $n\text{CH}_2$  из значения  $R$  для углеводорода  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , получили  $R$  для  $2\text{H} = 2,2002$ , отсюда среднее значение атомной рефракции водорода оказалось равным  $1,1001$ . Вычитая это число из инкремента для  $\text{CH}_2$ , получили  $2,417$  для атомной рефракции углерода. Поступая аналогичным образом с рядом других соединений, рассчитали атомные рефракции различных элементов и связей. Некоторые результаты таких расчетов приведены в табл. 1.5.

Пользуясь табличными данными, можно вычислить молярную рефракцию молекул вещества: она складывается из рефракций атомов, связей (двойных, тройных и т. п.) и циклов (если они имеются в молекуле):

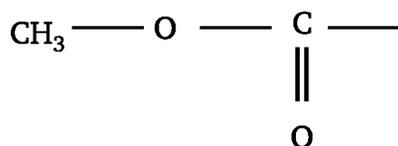
$$R = \sum R(\text{ат.}) + \sum R(\text{св.}) + \sum R(\text{цикл}). \quad (1.14)$$

Таблица 1.5

Рефракции атомов и связей

Атом, связь	$R \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{моль}$
H	1,1001
C	2,417
О в группах:	
(-OH)	1,525
(-C-O-C-)	1,643
(-COO-)	2,211
Связи:	
C=C	1,753
C≡C	2,398

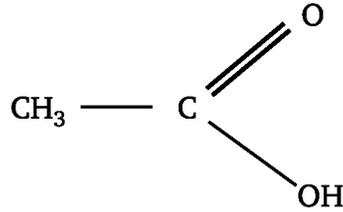
Зная молярную рефракцию вещества и его общую формулу, можно установить структуру молекул. Например, пусть нам известно, что молярная рефракция  $R$  вещества  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  равна  $17,551 \text{ см}^3/\text{моль}$  (для этого измерили его показатель преломления  $n$  и вычислили  $R$  по уравнению (1.13)). Предположим для начала, что неизвестное вещество — это метиловый эфир уксусной кислоты:



Вычислим его рефракцию (используя данные табл. 1.2):

$$3 \cdot 2,417 + 6 \cdot 1,1001 + 1,643 + 2,211 = 17,707 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Аналогичные расчеты для пропионовой кислоты:



дают  $R = 17,500 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Сравнивая экспериментально найденное значение  $17,551 \text{ см}^3/\text{моль}$  с рассчитанными для кислоты и эфира, можно с уверенностью утверждать, что исследуемое вещество — пропионовая кислота, а не эфир.

Таким образом, измерив показатель преломления и плотность вещества, можно по уравнению (1.13) вычислить его молярную рефракцию и установить структуру так, как описано выше.

Данный метод имеет и ограничения: с его помощью нельзя различить структурные и оптические изомеры.

Наложение высоких частот до  $10^{10}$  Гц заставляет небольшие полярные молекулы переориентироваться вслед за изменением направления приложенного поля. Они начинают интенсивно вращаться, сталкиваясь с соседними, малоподвижными молекулами и сообщая им свою энергию. Это явление лежит в основе **диэлектрического нагрева**, применяемого в СВЧ-печах. При этом нагрев происходит равномерно по всему объему нагреваемого объекта. В пищевых продуктах «проводниками» диэлектрического нагрева, как правило, являются молекулы воды. Полярные молекулы крахмала и белков в силу своих больших размеров инициаторами такого движения быть не могут. Невозможно вращательное движение и в жестких кристаллических решетках, например в кварце или керамике. Поэтому собственно пустая тарелка или стакан в СВЧ-печах не нагреваются. Хлеб, испеченный в СВЧ-печах, не имеет «корочки», однако если СВЧ-нагрев комбинировать с обычным тепловым нагревом, то можно получать и «корочку».

Другим важным следствием поляризуемости молекул является **рефрактометрия** — совокупность методов анализа вещества, основанных на измерении его показателя преломления.

Показателем преломления  $n$  называют отношение синуса угла падения луча света к синусу угла его преломления. На практике обычно измеряют показатель преломления жидких и твердых веществ по отношению к воздуху. Показатель преломления зависит от природы вещества, температуры и длины волны падающего излучения. Длину волны обычно обозначают подстрочным индексом, а температуру — надстрочным. Вместо длины волны часто применяют буквенные обозначения. Для линии натрия 598 нм используют символ D, для линии водорода 656 нм — символ C и т. д. Например,  $n_D^{50}$  означает, что показатель преломления измерен при  $50^\circ\text{C}$  для линии натрия с длиной волны 598 нм.

Зависимость показателя преломления от природы вещества обусловлена способностью молекул деформироваться под влиянием электриче-

ского поля световой волны, т.е. поляризуемостью молекул (табл. 1.6). Рефрактометрия, как быстрый метод, широко применяется для идентификации некоторых видов жира в масличных семенах, жмыхах и шротах, для контроля процесса демаргаринизации хлопкового масла, для быстрого определения йодных чисел, жирнокислотного состава масел.

Таблица 1.6

Показатели преломления некоторых жирных кислот

Кислота	$n_D^{50}$	Глицерид	$n_D^{50}$
Олеиновая	1,4495	Тристеарин	1,4471
Линолевая	1,4588	Триолеин	1,4548
Линоленовая	1,4678	Трилинолеин	1,4645
Арахидоновая	1,4824	Трилиноленин	1,4741

## Контрольные вопросы и задания

1. Дайте определение понятия «идеальный газ».
2. Сформулируйте законы Бойля—Мариотта, Гей-Люссака и Шарля.
3. Сформулируйте закон Авогадро.
4. Сформулируйте закон Дальтона.
5. Напишите уравнение состояния для одного моля идеального газа.
6. Приведите значения универсальной газовой постоянной в Дж/моль·К.
7. Напишите основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов.
8. Укажите причины отклонения свойств реальных газов от свойств идеального газа.
9. Какими параметрами характеризуется критическое состояние вещества?
10. Может ли вода находиться в жидком состоянии при температуре 360°C?
11. Перечислите основные свойства жидкости.
12. Укажите основные отличия кристаллических твердых тел от аморфных.
13. Почему в таблицах температур плавления различных веществ не указана температура плавления стекла?
14. Газ находится в баллоне при температуре 288 К и давлении  $1,8 \cdot 10^6$  Па. При какой температуре давление газа станет равным  $1,55 \cdot 10^6$  Па? Объем баллона считать постоянным. (Ответ:  $T = 248$  К.)
15. Газ занимает объем  $2 \text{ м}^3$  при температуре 546 К. Каким будет его объем при температуре 819 К? (Ответ:  $V = 3 \text{ м}^3$ .)
16. Что может служить мерой полярности молекул? Какие при этом используются единицы измерения?
17. Дайте определение молярной поляризации, напишите уравнение Клаузиуса — Мосотти.
18. Напишите формулу Лоренц — Лоренца для молярной рефракции. Как с ее помощью можно установить структуру молекул?

## Глава 2

# ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Классическая *термодинамика* является разделом теоретической физики и изучает закономерности взаимопревращений различных видов энергии и переходов энергии между системами в форме теплоты и работы (*termo* — тепло, *dynamo* — движение). Термодинамика абстрагируется от причин, вызывающих какой-либо процесс, и времени, в течение которого этот процесс происходит, а лишь оперирует с исходными и конечными параметрами системы, участвующей в любом физико-химическом процессе. При этом не учитываются также свойства отдельных молекул, а пользуются усредненными характеристиками систем, состоящими из множества молекул или более крупных частиц.

*Химическая термодинамика* — это конкретное приложение законов термодинамики к химическим и физико-химическим процессам. Задачами химической термодинамики являются: измерение и вычисление тепловых эффектов химических реакций и физико-химических процессов; предсказание направления и глубины протекания реакций; анализ химических и фазовых равновесий и т. д. Решение этих задач позволяет определить оптимальный режим проведения химических реакций, обеспечивающий максимальный выход продуктов реакции.

Химическая термодинамика позволяет определять параметры таких технологических процессов, как нагревание, испарение, сушка, перегонка и ректификация, кристаллизация, выпаривание, экстракция и многих других.

Основными объектами рассмотрения в термодинамике являются модели «идеального» газа — системы материальных точек, упруго взаимодействующих друг с другом только в момент соударения и «идеального раствора» — смеси молекул, энергия взаимодействия между всеми молекулами в котором одинаковы. Закономерности, полученные для идеальной системы с помощью соответствующих поправок, применяются для расчетов термодинамических параметров реальных систем (реальных газов, реальных растворов и т. д.).

### 2.1. Основные понятия и определения термодинамики

В термодинамике все интересующие нас процессы протекают в термодинамических системах. *Система* — тело или группа тел, факти-

чески или мысленно выделенные наблюдателем в окружающей среде. Можно сказать, что система — это часть окружающего мира, которая нас особенно интересует. Все остальное во вселенной — окружающая среда (окружение). Принято считать, что окружающая среда так велика (имеет бесконечный объем), что обмен с термодинамической системой энергией не изменяет ее температуры.

Например, системой можно считать содержимое колбы, в которой протекает реакция, а окружающей средой — саму колбу. Можно колбу включить в состав системы. Тогда средой будет являться лабораторное помещение и т. д.

Системы можно классифицировать по различным признакам. По характеру обмена с окружающей средой энергией и веществом различают системы:

- *изолированные* — не могут обмениваться ни веществом, ни энергией (термос);
- *закрытые* — могут обмениваться энергией, но не веществом (запаянная реторта с реакционной смесью);
- *открытые* — могут обмениваться и веществом, и энергией (чан для гашения извести).

Под *фазой* понимают совокупность частей системы, имеющих одинаковый химический состав и термодинамические свойства и отделенных от других частей поверхностями раздела фаз. По числу фаз системы подразделяются:

- на *гомогенные* — состоят из одной фазы (раствор NaCl в воде);
- *гетерогенные* — в состав системы входит несколько фаз, отдельных друг от друга поверхностями раздела. Примером таких систем может служить лед, плавающий в воде, молоко (капельки жира — одна фаза, водная среда — другая), кристаллы поваренной соли в солонке (одна фаза — воздух, вторая — кристаллическое вещество).

*Компонентами* называют индивидуальные химические вещества, составляющие систему, которые могут быть выделены из системы и существовать независимо от нее<sup>1</sup>. По числу компонентов системы подразделяют на одно-, двух-, трехкомпонентные и многокомпонентные.

Любая термодинамическая система может быть охарактеризована совокупностью огромного количества физических и химических свойств, принимающих определенные значения: температура, давление, объем, теплопроводность, теплоемкость, концентрация компонентов, диэлектрическая проницаемость, электропроводимость и т. д. В химической термодинамике обычно рассматривают те свойства, которые могут быть однозначно выражены как функции температуры, давления, объема или концентраций веществ системы. Эти свойства называют *термодинамическими*. К ним относятся, например, теплоемкость, масса, плотность. Все термодинамические свойства связаны между собой: при изменении одного меняются и другие. Однако

---

<sup>1</sup> Различают еще независимые компоненты (см. параграф 3.1).

для полного описания состояния системы часто бывает достаточно знать лишь некоторое небольшое число свойств, которые легко определить экспериментально. Состояние термодинамической системы считается заданным, если указаны ее химический состав, фазовый состав и значения основных (независимых) термодинамических параметров. К независимым параметрам относятся давление ( $P$ ), объем ( $V$ ), температура ( $T$ ), количество вещества  $n$  в виде числа молей или в виде концентрации ( $C$ ). Их называют **параметрами состояния**.

Согласно действующей системе единиц (СИ), основные термодинамические параметры задаются в следующих единицах: м<sup>3</sup> (объем); Па (давление); моль ( $n$ ); К (температура). В порядке исключения в химической термодинамике разрешено использовать внесистемную единицу давления — нормальную физическую атмосферу (атм), равную 101 325 Па.

Сколько следует выбрать независимых переменных для термодинамического описания системы? На этот вопрос дает ответ опыт. Обычно для однокомпонентных систем достаточно двух свойств: давления  $P$  (или объема  $V$ ) и температуры  $T$ . Для двухкомпонентной системы (раствор сахарозы в воде) следует учитывать также ее состав, выражаемый через концентрации  $C$ .

Если на равновесие в системе оказывает воздействие внешнее электрическое (или магнитное поле), то в качестве независимой переменной следует выбрать напряженность электрического или магнитного поля.

Всякое изменение хотя бы одного термодинамического параметра состояния (свойства системы) называют **термодинамическим процессом**. Если при протекании процесса происходит изменение химического состава системы, то такой процесс называют **химической реакцией**.

Обычно при протекании процесса какой-либо один параметр (или несколько) поддерживают постоянным. Соответственно различают:

- **изотермический** процесс — при постоянной температуре ( $T = \text{const}$ );
- **изобарный** процесс — при постоянном давлении ( $P = \text{const}$ );
- **изохорный** процесс — при постоянном объеме ( $V = \text{const}$ );
- **адиабатический** процесс — при отсутствии теплообмена с окружением ( $Q = 0$ ).

При протекании процессов в неизолированных системах могут происходить поглощение или выделение теплоты. В соответствии с этим признаком процессы подразделяются на **экзотермические** (происходит выделение теплоты) и **эндотермические** (теплота поглощается).

Этот мир устроен так, что одни явления в нем происходят самопроизвольно, а другие — нет. Газ, если ему позволить, расширяется и заполняет весь свободный объем, но сам по себе никогда не сжимается до меньшего объема. Горячее тело охлаждается до температуры окружающей среды, но никогда самопроизвольно не нагревается. Химиче-

ская реакция может идти в одном направлении, но не идет в другом. Так, при сжигании алмазов образуются оксиды углерода, нагревание же  $\text{CO}_2$  никогда самопроизвольно не приведет к образованию алмазов. Все рассмотренные процессы происходят сами по себе и не требуют для осуществления энергии извне, их называют **самопроизвольными** (положительными) процессами.

Однако мы сами можем сжимать газы до меньшего объема, охлаждать тела в холодильниках и делать алмазы. Можем даже разделять смеси газов на компоненты: для этого газовую смесь сжижают, а затем подают в колонну ректификации. Нетрудно понять, что такие процессы не происходят самопроизвольно (спонтанно), а лишь тогда, когда из окружающей среды затрачивается энергия на их осуществление, т.е. совершается работа над системой. Это — **несамопроизвольные** (отрицательные) процессы.

Особенно важным термодинамическим состоянием является **состояние равновесия**, т.е. такое состояние, которое не изменяется во времени до тех пор, пока внешние условия остаются неизменными.

Если процесс непрерывно протекает через равновесные состояния, то его называют **равновесным (квазистатическим)**. В противном случае процесс является **неравновесным**. Существенные черты равновесных процессов:

- 1) бесконечно малая скорость процесса;
- 2) обратимость;
- 3) работа равновесного процесса всегда превышает работу аналогичного неравновесного.

Примером равновесного процесса может служить бесконечно медленное расширение-сжатие идеального газа под поршнем. В действительности равновесных процессов не существует. Однако введение поправок, учитывающих отклонения свойств реальной системы от идеальных условий, позволяет применять соотношения, найденные для идеальных систем, а также для реальных систем.

## **2.2. Термодинамические факторы, определяющие направление химических реакций. Функции состояния термодинамической системы**

Термодинамические процессы, связанные с теплообменом и совершением работы, всегда сопровождаются изменением значений термодинамических функций системы. Для одной группы функций эти изменения зависят от пути осуществления процесса, а для другой они не зависят от пути и определяются только начальным и конечным состояниями системы. Первую группу функций называют **функциями процесса**. Примером являются теплота процесса  $Q$  и механическая работа  $W$ . Вторую группу называют **функциями состояния**. Они играют клю-

чевую роль в химической термодинамике. К ним относятся внутренняя энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , энтропия  $S$ , энергия Гиббса  $G$ , энергия Гельмгольца  $A$  и некоторые связанные с ними функции.

Математически независимость изменения функции от пути процесса означает, что данная функция обладает свойствами полного дифференциала и ее изменение в ходе кругового процесса равно нулю. Теплота и работа процесса, как уже отмечалось, свойствами функций состояния не обладают, но в некоторых ситуациях могут их приобретать.

Движение — атрибут материи. Мерой движения, т.е. количественной и качественной характеристикой является *энергия* — функция состояния системы. Ее изменение в том или ином процессе не зависит от пути процесса и определяется только начальным и конечным состояниями системы. Так, если тело поднять с поверхности Земли на вершину горы, то потенциальная энергия системы, включающей собственно гору и данное тело (функция состояния) возрастет на величину  $mgh$  ( $h$  — высота горы). Изменение энергии при этом не зависит от того, каким образом тело подняли на гору: на вертолете, закинули катапульты или долго везли по горной тропинке на ослике.

Известно множество различных видов энергии: механическая, электрическая, химическая и т. п., но от системы к системе энергия может переходить лишь в двух формах: в форме теплоты или работы.

*Теплота*  $Q$  — форма передачи энергии от системы к системе за счет хаотического движения частиц (молекул, атомов, ионов) контактирующих систем. Например, если на теплую поверхность положить кусок льда, то колеблющиеся с большой амплитудой атомы стола передадут свою энергию молекулам льда, т.е. заставят более интенсивно колебаться их атомы. Сначала «рухнет» кристаллическая решетка — лед расплавится, а затем образовавшаяся вода нагреется до температуры поверхности.

В термодинамике теплота, подведенная к системе, принимается положительной (например, теплота эндотермической реакции), а отведенная от системы — отрицательной (теплота экзотермической реакции).

В *термохимии* — науке, изучающей тепловые эффекты химических реакций и физико-химических процессов, все наоборот: теплота экзотермической реакции считается положительной.

*Работа* — форма передачи энергии от системы к системе за счет направленного движения микро- или макротел. Например, направленный поток электронов проводника может совершать электрическую работу; рабочий, толкающий тележку, совершает механическую работу. В термодинамике работа определяется как взаимодействие между системой и средой, единственным результатом которого является поднятие груза. При этом подразумевается, что каждый из видов немеханической работы может быть преобразован в работу поднятия груза.

В термодинамике работа считается положительной, если ее совершает сама система, и отрицательной, если она совершается над систе-

мой. В литературе работу обозначают либо буквой  $W$  (от англ. *work*), либо  $A$  (от нем. *Arbeit*); мы будем использовать обозначение  $W$ .

Различают полезную работу  $W'$  и работу против сил внешнего давления  $P$  (работа расширения — сжатия):

$$W = W' + \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV.$$

Полезная работа — любая работа: химическая, электрическая, работа по изменению поверхности раздела фаз и т. п., кроме работы против сил внешнего давления.

Работы и теплоты в системе нет, они возникают только в ходе процесса. Поэтому теплота и работа являются не функциями состояния, а **функциями процесса** (перехода). Если их нет в системе, то бессмысленно говорить об изменении теплоты или работы (изменяться может только то, что есть в системе: было столько — стало столько), речь может идти только об их **количестве**  $Q$  или  $W$  в том или ином процессе. При этом величины  $Q$  и  $W$  зависят от пути самого процесса. Например, газ, сжатый поршнем, может расширяться от одного состояния до другого или изотермически (при постоянной температуре), или адиабатически (без обмена энергией с окружающей средой). При этом в каждом процессе будет совершаться своя работа. Аналогичным образом и теплота химической реакции  $Q$  является функцией процесса, но не функцией состояния.

Между тем именно поиск условий, при которых теплота реакции становится функцией состояния, представлял наибольший интерес. И эта задача была решена на основании первого начала термодинамики введением понятий **энтальпия  $H$**  и **внутренняя энергия  $U$** .

### 2.3. Внутренняя энергия и энтальпия. Формулировки первого начала термодинамики

**Внутренняя энергия** любой термодинамической системы  $U$  складывается из кинетической (энергия движения) и потенциальной (энергия взаимодействия) энергий всех частиц (молекул, ядер, электронов, кварков и т. д.), составляющих систему, включая и неизвестные виды энергии. Не входят во внутреннюю лишь кинетическая и потенциальная энергии системы в целом.

Имеется в виду, что если система расположена на движущейся платформе, то кинетическая энергия движущейся системы как **целого** не входит в ее внутреннюю энергию. Аналогичным образом, если система расположена на высоте  $h$ , то потенциальная энергия системы **в целом** —  $mgh$  — не входит в  $U$ .

Значение внутренней энергии системы зависит от ее массы (экстенсивное свойство), от природы вещества системы и величины термодинамических параметров:

$$U = f(V, T) \text{ или } U = \varphi(P, T).$$

Величина  $U$  измеряется в Дж/моль или Дж/кг. Внутренняя энергия — функция состояния, поэтому  $\Delta U$  не зависит от пути процесса, а определяется начальным и конечным состоянием системы.

Во внутреннюю энергию наряду с известными включаются также неизвестные виды энергии, поэтому абсолютное значение  $U$  нам не известно (и никогда мы не будем знать, сколько всего внутренней энергии заключено в системе). Мы можем знать только ее изменение в ходе того или иного процесса:  $\Delta U$ . Так, если нагревают систему от температуры  $T_1$  до температуры  $T_2$ , то нам не дано знать, сколько всего в системе было внутренней энергии при  $T_1$  и сколько ее стало при  $T_2$ , но можно измерить ее изменение  $\Delta U = U_2 - U_1$ <sup>1</sup>.

Внутренняя энергия системы может изменяться в результате обмена энергией с окружением только в форме теплоты или работы. Этот факт, являющийся обобщением практического опыта человечества, передает первый закон (начало) термодинамики:

$$\Delta U = Q - W \quad (2.1)$$

или в дифференциальной форме (для бесконечно малой части процесса):

$$dU = \delta Q - \delta W. \quad (2.2)$$

Уравнения (2.1) и (2.2) есть математическое выражение первого закона термодинамики. Здесь  $\delta Q$  и  $\delta W$  — бесконечно малые количества теплоты и работы процесса, а  $dU$  — полный дифференциал  $U$  (бесконечно малое изменение внутренней энергии). Различие в знаках перед  $Q$  и  $W$  объясняется тем, что положительной в термодинамике принята теплота, входящая в систему, а работа — совершаемая самой системой (энергия при этом как бы выходит из системы).

Обычно выражение (2.1) записывают в форме

$$Q = \Delta U + W \quad (2.3)$$

и первый закон термодинамики формулируют так: «Теплота, подведенная к системе, идет на увеличение внутренней энергии системы и совершение системой работы».

Для изолированной системы обмен с окружающей средой энергией и веществом запрещен, иными словами,  $Q = 0$  и  $W = 0$ , т.е.  $\Delta U = 0$  и  $U = \text{const}$ . Отсюда следует еще одна формулировка первого закона термодинамики: «внутренняя энергия изолированной системы постоянна»<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup> Как мы увидим далее, для этого достаточно измерить теплоту изохорного процесса (при постоянном объеме)  $Q_V = \Delta U$ .

<sup>2</sup> В формулировке Клаузиуса: «Энергия мира постоянна».

Функция  $U$  аддитивна. Это означает, что если две системы, характеризующиеся значениями термодинамических функций  $U_1$  и  $U_2$ , объединяются в одну единую систему, то результирующая внутренняя энергия  $U_{1+2}$  будет равна сумме энергий составляющих ее частей  $U_{1+2} = U_1 + U_2$ .

## 2.4. Теплота изохорного и изобарного процессов. Закон Гесса

Как уже отмечалось ранее, в общем случае теплота есть функция процесса, т.е. ее количество зависит от пути протекания процесса, но в двух важных для практики случаях теплота приобретает свойства функции состояния, т.е. величина  $Q$  перестает зависеть от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы. Такие случаи имеют место, когда процессы протекают при постоянном объеме системы (изохорный процесс) или при постоянном давлении (изобарный процесс).

Пусть  $V = \text{const}$ . Будем считать, что в ходе процесса может совершаться только работа против сил внешнего давления, а полезная работа  $W' = 0$ . Тогда  $\delta Q_V = dU + PdV$ , а поскольку  $V = \text{const}$ , то  $PdV = 0$  и  $\delta Q_V = dU$ . Для всего процесса (в интегральной форме):

$$Q_V = \Delta U = U_1 - U_2 \quad (2.4)$$

(индекс  $V$  означает постоянство объема).

Поскольку  $U$  — функция состояния, то и теплота приобретает свойства функции состояния, т.е. ее количество в том или ином *изохорном* процессе не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы. Измерив  $Q_V$ , мы измеряем тем самым изменение внутренней энергии.

В химической термодинамике строго доказывается (доказательство мы опускаем), что при  $P = \text{const}$  теплота процесса  $Q_P$  равна разности значений некоторой функции состояния  $H$ :

$$H = U + PV. \quad (2.5)$$

Функция  $H$  получила название *энтальпии*<sup>1</sup>, тогда:

$$\delta Q_P = dH \text{ и } Q_P = \Delta H = H_1 - H_2. \quad (2.6)$$

Поскольку  $H$  — функция состояния, следовательно, и теплота изобарного процесса также приобретает свойства функции состояния — ее изменение не зависит от пути процесса, а определяется лишь началь-

---

<sup>1</sup> Иногда можно встретить и другое название  $H$  — «теплосодержание». Ввел понятие энтальпии Г. Каммерлинг-Оннес (1853—1926) — голландский физик. Он известен также тем, что впервые получил температуры, близкие к абсолютному нулю К. В 1908 г. им получен жидкий гелий при 4 К. Открыл явление сверхпроводимости при низких температурах.

ным и конечным состояниями системы. Измеряя  $Q_p$ , мы тем самым измеряем изменение энтальпии в ходе процесса.

Можно получить выражение, связывающее  $\Delta U$  и  $\Delta H$ . Из выражения (2.5) следует:  $dH = dU + PdV + VdP$ , при постоянном давлении  $VdP = 0$  и  $dH = dU + PdV$ .

В интегральной форме:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V.$$

Для идеального газа справедливо уравнение Клапейрона — Менделеева (1.1):

$$PV = nRT,$$

где  $n$  — число моль газа,  $R \approx 8,314$  Дж/моль·К — универсальная газовая постоянная. Тогда (при  $T = \text{const}$ )  $P\Delta V = \Delta nRT$ . Окончательно имеем:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT. \quad (2.8)$$

Здесь  $\Delta n$  — изменение числа моль газообразных веществ в ходе реакции. Например, для реакции  $N_2(\text{г}) + 3H_2(\text{г}) = 2NH_3(\text{г})$   $\Delta n = -2$ , а для реакции  $2H_2O(\text{ж}) \rightarrow 2H_2(\text{г}) + O_2(\text{г})$   $\Delta n = 3$ .

Поскольку химические реакции и физико-химические процессы чаще осуществляют при постоянном давлении (на открытом воздухе, т.е. при  $P = \text{const} = 1$  атм), то на практике для расчетов обычно используют понятие энтальпии, а не внутренней энергии. Иногда слово «теплота» процесса заменяют без дополнительных объяснений «энтальпией» и наоборот, например, говорят «теплота образования», а пишут  $\Delta_f H$  (индекс  $f$  происходит от англ. *formation* — образование). Имеется в виду, что рассматриваемые процессы происходят при  $P = \text{const}$ . Но если интересующий нас процесс протекает при  $V = \text{const}$  (например, в автоклаве), то следует использовать  $Q_V = \Delta U$ . Различия между  $Q_V$  и  $Q_p$  существенны только для процессов с газообразными веществами. Если среди участников реакции таковых нет или если  $\Delta n = 0$ , то  $Q_V = Q_p$ . Далее под тепловым эффектом  $Q$  мы также будем понимать  $\Delta H$ .

Таким образом, **тепловой эффект химической реакции** становится функцией состояния при  $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  ( $Q_p = \Delta H$ ) или при  $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  ( $Q_V = \Delta U$ ).

Примером механических процессов, идущих самопроизвольно, является падение тела с высоты. Действительно, тело, находящееся на какой-то высоте, обладает избытком потенциальной энергии. При перемещении этого тела на более низкий уровень, потенциальная энергия системы уменьшается. По аналогии можно предположить, что химические процессы также самопроизвольно идут в направлении уменьшения энергии какого-то вида. Этим видом энергии может быть внутренняя энергия или энтальпия. Большое число самопроизвольно идущих реакций сопровождаются выделением теплоты, т.е. уменьше-

нием внутренней энергии (или  $H$ ). Это вполне понятно, если рассмотреть гипотетическую гомогенную реакцию:



Если химическая связь в молекуле  $AB$  слабее, чем в  $AC$ , то процесс будет экзотермическим, а равновесие смещено в сторону продуктов. При этом  $\Delta H < 0$  или  $\Delta U < 0$ . Однако, функции  $H$  и  $U$  не позволяют объяснять природу самопроизвольных процессов при отсутствии теплового эффекта, например, самопроизвольного смешения газов или растворения сахарозы в воде. Для этого потребовалось ввести еще одну функцию состояния — энтропию (см. параграф 2.7).

Под **тепловым эффектом реакции** следует понимать количество энергии, выделенное или поглощенное в ходе реакции в форме теплоты при следующих условиях:

- 1)  $P = \text{const}$  или  $V = \text{const}$ ;
- 2) температура исходных веществ равна температуре продуктов реакции;
- 3) в системе не совершается никакой иной работы (полезной), кроме работы расширения-сжатия.

Значения тепловых эффектов измерены для довольно большого круга химических реакций и широко приводятся в справочной литературе. Обычно указываются температура и давление, при которых производилось измерение  $\Delta H$ , а также фазовое состояние всех участников реакции: кристаллическое (кр), жидкое (ж) или газообразное (г). При необходимости уточняются и другие детали измерения. Если  $\Delta H$  измерена при постоянном давлении, равном одной атмосфере, то такое значение  $\Delta H$  называют **стандартным** и обозначают как  $\Delta H^0$ . В табл. 2.1 приведены данные по изменению энтальпии в ходе различных физико-химических процессов.

Таблица 2.1

**Изменение энтальпии в ходе различных процессов**

Вид теплоты и соответствующая химическая реакция (процесс)	Условия измерения	$\Delta H^0$ , кДж/моль
Теплота сгорания (сахарозы): $C_{12}H_{22}O_{11}$ (кр) + $24O_2$ (г) $\rightarrow$ $12CO_2$ (г) + $11H_2O$ (ж)	$P = 1$ атм $T = 298$ К	-5646,73
(стеариновой кислоты): $C_{18}H_{36}O_2$ (кр) + $23,5O_2$ (г) $\rightarrow$ $18CO_2$ (г) + $13H_2O$ (ж)		-11 274,6
(этанола): $C_2H_6O$ (ж) + $3O_2$ (г) $\rightarrow$ $2CO_2$ (г) + $3H_2O$ (ж)		-1370,68
Теплота диссоциации: $H_2O$ (ж) $\rightarrow$ $H^+$ + $OH^-$	$P = 1$ атм $T = 298$ К	+57,26
Теплота нейтрализации: $H^+$ + $OH^-$ $\rightarrow$ $H_2O$ (ж)	$P = 1$ атм $T = 298$ К	-57,26
Теплота испарения: $H_2O$ (ж) $\rightarrow$ $H_2O$ (г)	$P = 1$ атм $T = 373$ К	+40,67

Вид теплоты и соответствующая химическая реакция (процесс)	Условия измерения	$\Delta H^0$ , кДж/моль
Теплота плавления: $\text{H}_2\text{O} (\text{кр}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$	$P = 1 \text{ атм}$ $T = 273 \text{ К}$	+6,02
Теплота растворения в воде*: $\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{ж}) + 200\text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ $\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{ж}) + 20\,000\text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ $\text{KOH} (\text{кр}) + 200\text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 500 \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 500\text{H}_2\text{O} (\text{ж})$	$P = 1 \text{ атм}$ $T = 298 \text{ К}$	-74,94 -89,62 -54,56 -40,42 +10,50

\* Здесь теплота растворения — это суммарная теплота, поглощаемая или выделяемая при растворении 1 моль вещества в указанном количестве растворителя.

Как видно из данных таблицы, сгорание, нейтрализация являются экзотермическими процессами, а плавление и диссоциация — эндотермическими. Растворение веществ в воде может быть как экзотермическим, так и эндотермическим процессом. При этом величина теплового эффекта зависит от соотношения количеств растворяемого вещества и растворителя, а также от формы кристаллической решетки растворяемого вещества.

Мольные теплоты сгорания для жирных кислот существенно выше, чем для углеводов (сахароза, фруктоза) и этанола, однако в пересчете на 1 кг окисляемого продукта различия не столь велики.

Теплота растворения кристаллического вещества в воде складывается из энергии гидратации молекул или ионов, переходящих в раствор (этот процесс является экзотермическим), и энергии разрушения кристаллической решетки (эндотермический процесс). В зависимости от того, какой из этих тепловых эффектов является большим по абсолютной величине, результирующее значение  $\Delta H$  растворения может быть положительным ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) или отрицательным  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Непосредственным следствием того, что энтальпия и внутренняя энергия — функции состояния, является независимость теплового эффекта химической реакции от способа ее осуществления. Данный факт, задолго до оформления химической термодинамики как науки, опытным путем установил Г.И. Гесс (закон постоянства сумм тепла, или **закон Гесса**):

Тепловой эффект химической реакции зависит от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути их превращения друг в друга.

---

Герман Иванович Гесс (1802—1850) — один из крупнейших русских ученых, профессор Технологического института в Петербурге. Родился в Женеве, а воспитывался с ранних лет в Петербурге. Получил медицинское образование в Юрьеве, после окончания университета работал в Стокгольме у Я. Берцелиуса. Гесс пытался в своих экспериментах установить закон кратных тепловых отношений (аналогичный закону

кратных отношений Д. Дальтона). Этому ему не удалось (такого закона нет в природе), но в результате экспериментальных исследований Гесс вывел закон постоянства сумм тепла (закон Гесса). Работа эта, опубликованная в 1842 г., является предвосхищением первого закона термодинамики.

Для химии это означает, что если интересующие нас продукты реакции (рис. 2.1) могут быть получены из исходных веществ несколькими способами (через различные промежуточные вещества), то

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6.$$

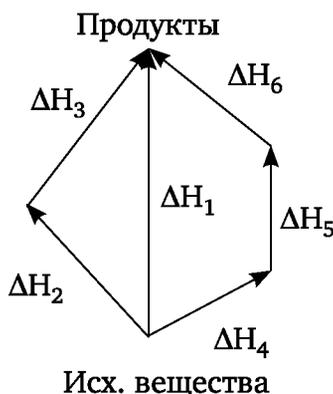
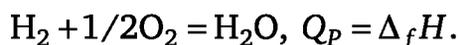


Рис. 2.1. Графическая иллюстрация закона Гесса

## 2.5. Теплоты (энтальпии) образования и сгорания веществ

**Вычисление тепловых эффектов.** На законе Гесса базируется несколько методов расчета тепловых эффектов химических реакций. Первый из них использует понятие «стандартная теплота образования вещества»  $\Delta_f H^0$  (индекс «о», как отмечалось выше, означает стандартные условия — это  $P = 1$  атм, а индекс «f» символизирует английское слово *formation* — образование). Для температуры 298 К эти величины табулированы и приведены в справочниках практически для всех известных веществ. Закон Гесса позволяет рассчитывать тепловые эффекты и тех химических реакций, для которых их экспериментальное измерение затруднено или вообще невозможно.

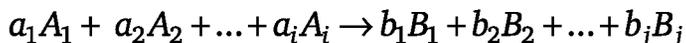
**Теплота образования  $\Delta_f H^0$**  — тепловой эффект образования 1 моля данного вещества из простых веществ. Простыми называют вещества, состоящие из атомов одного вида. Это, например, азот  $N_2$ , кислород  $O_2$ , графит С и т. п. Из определения следует, что теплота образования воды равна по величине тепловому эффекту реакции:



Если реакцию осуществить при  $P = 1$  атм и 298 К, то измеренная теплота реакции будет в точности равна  $\Delta_f H_{298}^0 (H_2O)$  — стандартной теплоте образования воды.

Нетрудно понять, что если воду получать из кислорода  $O_2$  и озона  $O_3$  (еще одно простое вещество элемента  $O$ ), то теплоты реакции будут различными. Поэтому приняли при определении теплоты образования веществ считать простыми наиболее устойчивые при  $P = 1$  атм и  $298$  К вещества. В рассмотренном примере это  $O_2$ , но не  $O_3$ ; графит (в случае  $C$ ), но не алмаз, и т. д.

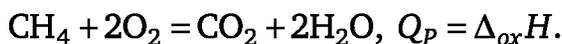
С помощью теплот образования веществ (их находят в справочной литературе) тепловой эффект химической реакции:



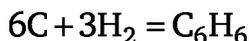
(или физико-химического процесса) вычисляют, руководствуясь следующим правилом (иногда его называют первым следствием из закона Гесса): *тепловой эффект химической реакции  $\Delta_r H$  равен сумме теплот (энтальпий) образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот (энтальпий) образования исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов  $a_i$  и  $b_j$ ):*

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum b_j \Delta_f H_{298}^0 (\text{прод.}) - \sum a_i \Delta_f H_{298}^0 (\text{исх. веществ}). \quad (2.9)$$

Для расчетов тепловых эффектов реакций введено также понятие теплоты (энтальпии) сгорания  $\Delta_{ox} H$  веществ. **Теплота сгорания** — это тепловой эффект реакции глубокого окисления (сгорания) вещества (до высших оксидов). В случае углеводородов высшими оксидами являются  $H_2O$  и  $CO_2$ . В таком случае теплота сгорания, например, метана равна тепловому эффекту реакции:

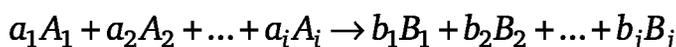


Величины  $\Delta_{ox} H_{298}^0$  называют стандартными теплотами (энтальпиями) сгорания, они табулированы при  $298$  К. Здесь индекс «ох» указывает на то, что теплоты определены при стандартном состоянии ( $P = 1$  атм), а индекс «ох» происходит от англ. *oxidation* — окисление. Определять  $\Delta_{ox} H_{298}^0$  для веществ значительно проще, чем  $\Delta_f H_{298}^0$ . Для этого достаточно сжечь навеску вещества в калориметре и измерить тепловой эффект реакции. Дело в том, что многие соединения (особенно сложные органические) из простых веществ напрямую не образуются, например, реакция образования бензола



не идет. В этом случае величины  $\Delta_f H_{298}^0$  не измеряют в калориметре, а вычисляют, составив систему реакций, приводящих к образованию нужного вещества. При этом используют табличные теплоты образования всех веществ системы. По этой причине для многих «экзотических» или недавно синтезированных веществ в справочниках имеются лишь величины  $\Delta_{ox} H_{298}^0$  (теплоты образования для них могут вообще отсутствовать в литературе).

С помощью теплот сгорания веществ тепловой эффект химической реакции



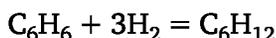
(или физико-химического процесса) вычисляют, руководствуясь следующим правилом (иногда его называют вторым следствием из закона Гесса): *тепловой эффект химической реакции  $\Delta_r H$  равен сумме теплот (энтальпий) сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот (энтальпий) сгорания продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов  $a_i$  и  $b_j$ ):*

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum a_i \cdot \Delta_{\text{ox}} H_{298}^0 (\text{исх. в-в}) - \sum b_j \cdot \Delta_{\text{ox}} H_{298}^0 (\text{прод.}). \quad (2.10)$$

Ниже приведены примеры вычисления тепловых эффектов некоторых химических реакций и физико-химических процессов.

### Пример 2.1

Вычислить тепловой эффект реакции гидрирования паров бензола (эту реакцию осуществляют на поверхности гетерогенных катализаторов — платиновых металлов):



при 298 К и  $P = 1$  атм. Согласно формуле (2.9):

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum b_j \Delta_f H_{298}^0 (\text{прод.}) - \sum a_i \Delta_f H_{298}^0 (\text{исх. в-в}).$$

Из справочника<sup>1</sup> выписываем теплоты образования всех веществ — участников реакции, они приведены ниже:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль
$\text{C}_6\text{H}_6$ (г)	82,93
$\text{C}_6\text{H}_{12}$ (г)	-123,10
$\text{H}_2$	0

Согласно выражению (2.9), тепловой эффект этой реакции равен:

$$\Delta_r H_{298}^0 = -123,10 - (82,93 + 3 \cdot 0) = -206,03 \text{ кДж.}$$

Таким образом, гидрирование 1 моля бензола 3 молями водорода сопровождается выделением (знак «-») 206,03 кДж энергии в форме теплоты, т.е. это сильно экзотермическая реакция.

Если бы гидрировали жидкий бензол, то тепловой эффект реакции составил бы:

$$\Delta_r H_{298}^0 = -123,10 - (49,04 + 3 \cdot 0) = -172,14 \text{ кДж,}$$

<sup>1</sup> Краткий справочник физико-химических величин // под ред. А. М. Пономарёва. М., 1972.

так как теплота образования жидкого бензола равна 49,04 кДж/моль. Разность теплот образования газообразного и жидкого бензола — молярная теплота его испарения (парообразования)  $\Delta_{\text{исп}}H$  при 298 К:

$$\Delta_{\text{исп}}H^0 = 82,93 - 49,04 = 33,89 \text{ кДж/моль.}$$

Аналогично можно рассчитать тепловые эффекты реакций через теплоты сгорания реагентов и продуктов реакции:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum a_i \Delta_{\text{ок}} H_{298}^0 (\text{исх. в-в}) - \sum b_j \Delta_{\text{ок}} H_{298}^0 (\text{прод.}).$$

### Пример 2.2

Используя теплоты сгорания веществ, рассчитать тепловой эффект реакции получения этанола (винного спирта) путем брожения. Брожение сахаренного раствора проводят при 30—35°C в присутствии винных дрожжей, содержащих ферменты. Важнейший процесс брожения — превращение глюкозы или близких ей веществ в спирт выражается суммарным уравнением



$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= \Delta_{\text{ок}} H_{298}^0 (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - 2\Delta_{\text{ок}} H_{298}^0 (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - 2 \cdot \Delta_{\text{ок}} H_{298}^0 (\text{CO}_2) = \\ &= -2815,8 - 2 \cdot 1366,91 - 2 \cdot 0 = -81,98 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Теплота сгорания  $\text{CO}_2$  равна нулю. При вычислении принимали, что глюкоза находится в кристаллическом состоянии. В брожении участвует водный ее раствор при 30—35°C, поэтому следовало учесть теплоту растворения глюкозы в воде и пересчитать полученный результат по уравнению Кирхгоффа (см. параграф 2.6) на указанную температуру.

## 2.6. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры

**Уравнение Кирхгоффа.** В таблицах обычно приведены стандартные теплоты образования или сгорания веществ при 298 К. На практике процессы обычно проводят при температурах, отличных от 298 К. Поэтому тепловые эффекты  $\Delta H_{298}^0$  приходится пересчитывать на требуемые

температуры. Для этой цели используют уравнение Кирхгоффа<sup>1</sup>:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \cdot dT. \quad (2.11)$$

<sup>1</sup> В 1858 г. Г. Кирхгофф ввел уравнение, связывающее теплоту растворения газов и твердых тел в жидкости с упругостями пара раствора и растворителя. В этой же работе была указана зависимость теплового эффекта реакции от температуры:

$$Q' = Q + (C' - C)(T' - T).$$

Здесь  $(C' - C)$  — изменение теплоемкости в ходе реакции. Это было первым предложением термодинамики к химии, но ни сам автор, ни его современники не обратили внимания на эту сторону вопроса.

Здесь  $\Delta H_{T_1}$  — тепловой эффект при температуре  $T_1$  (обычно это 298 К),  $\Delta H_{T_2}$  — тепловой эффект при  $T_2$  — требуемой температуре,  $\Delta C_p$  — изменение теплоемкости в ходе химической реакции или физико-химического процесса:

$$\Delta C_p = \sum b_j C_{P_j}(\text{прод.}) - \sum a_i C_{P_i}(\text{исх. в-в}),$$

где  $C_{P_j}$  и  $C_{P_i}$  — теплоемкости исходных веществ и продуктов реакции при постоянном давлении.

Густав Роберт Кирхгоф (1824—1887) — один из великих физиков XIX в. Выполнил ряд работ о распределении электричества в проводниках, о разряде конденсаторов, о течении электричества по подводным кабелям и т. д. Особенно важна работа об индукции токов (1849), содержащая описание способа определения электрического сопротивления проводников. Им выполнены исследования по теории деформации, равновесия и движения упругих тел. Наиболее известны работы Кирхгофа по излучению (спектральному анализу) и по термодинамике паров и растворов.

**Теплоемкость** — количество теплоты, которое нужно подвести к системе, чтобы нагреть 1 моль (мольная теплоемкость) или 1 кг (удельная теплоемкость) системы на 1 градус (К). Запись  $C_p$  в формуле (2.11) означает, что теплоемкость вещества определена при постоянном давлении, в справочниках табулированы стандартные теплоемкости  $C_p^0$ .

Схема вычислений тепловых эффектов реакций при произвольной температуре  $T$  следующая. Сначала по стандартным теплотам образования или теплотам сгорания веществ вычисляют тепловой эффект реакции при 298 К (так, как это описано в подпараграфе 2.2.3). Далее по уравнению Кирхгофа рассчитывают тепловой эффект при любой температуре  $T$ :

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT. \quad (2.12)$$

Изменение теплоемкости в ходе процесса вычисляют, используя справочные данные. При этом для оценочных расчетов  $\Delta H_T^0$  предполагают, что  $C_p^0 = \text{const}$ , тогда

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p^0(T - 298). \quad (2.13)$$

В действительности теплоемкость веществ зависит от температуры. Например, теплоемкость льда изменяется от 34,70 Дж/моль·К при 250 К до 37,78 Дж/моль·К при 273 К. Для точных расчетов следует учитывать зависимость теплоемкости от температуры  $C_p = f(T)$ . Обычно с этой целью используют эмпирические уравнения вида:

- $C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2}$  — для неорганических веществ;
- $C_p = a + bT + cT^2$  — для органических веществ,

где  $a$ ,  $b$  и  $c$  — const, они также приведены в справочниках физико-химических свойств веществ. С учетом зависимости  $C_p$  от температуры результат интегрирования уравнения (2.12) имеет вид

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{1}{2} \cdot \Delta b(T^2 - 298^2) + \frac{1}{3} \cdot \Delta c(T^3 - 298^3), \quad (2.14)$$

где

$$\Delta a = \sum a_j(\text{прод.}) - \sum a_i(\text{исх в-в});$$

$$\Delta b = \sum b_j(\text{прод.}) - \sum b_i(\text{исх в-в});$$

$$\Delta c = \sum c_j(\text{прод.}) - \sum c_i(\text{исх. в-в}).$$

Вычисления  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  и  $\Delta c$  следует производить с учетом стехиометрических коэффициентов участников реакции.

Существует еще один путь вычисления тепловых эффектов процессов с участием идеальных газов при произвольной температуре  $T$ . С этой целью в таблицах практически для всех веществ приведены стандартные теплоты (энтальпии) образования при абсолютном нуле (0 К) и величины  $[H(T) - H(0)]$ . Тепловой эффект химической реакции вычисляют по уравнению

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0^0 + \Delta[H_T^0 - H_0^0]. \quad (2.15)$$

Здесь  $\Delta H_0^0$  вычисляется по уравнению, аналогичному (2.9), т.е. как разность сумм теплот образования продуктов и исходных веществ (при 0 К), а

$$\Delta[H_T^0 - H_0^0] = \sum b_j[H_T^0 - H_0^0]_{\text{прод}} - \sum a_i[H_T^0 - H_0^0]_{\text{исх. в-в}}$$

— с учетом стехиометрических коэффициентов реакции  $b_j$  и  $a_i$ .

Тепловые эффекты играют существенную роль в пищевых технологиях и должны учитываться технологом. Например, смешивание муки с водой сопровождается выделением теплоты вследствие гидратации белков и крахмала. Это свойство необходимо принимать во внимание при вычислении начальной температуры воды для получения теста с заданной температурой. Качество мучных изделий находится в прямой зависимости от температуры теста. Оно улучшается при температурах, меньших 40°C и резко ухудшается при температуре выше 50°C.

Растворение глюкозы в воде проходит с поглощением теплоты (эндотермический процесс). Этим объясняется характерный охлаждающий сладкий вкус изделий, содержащих глюкозу. Напротив, смешение

этанола с водой является экзотермическим процессом, приводящим к разогреву смеси.

Калорийность пищи есть приведенная теплота сгорания. В среднем ценность основных компонентов пищевых продуктов такова: углеводы — 17 кДж/г, белки — 17 кДж/г, жиры — 38 кДж/г. Следует отметить, что для смешанной пищи нельзя дать ни химических формул, ни точного химического состава. Тем не менее ее максимальную калорийность можно определить с помощью окисления. Однако полученные таким путем теплоты сгорания не дают точного представления о физиологически доступной энергии продуктов питания, поскольку в организме они не обязательно окисляются до  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{N}_2$ . Например, многие азотистые соединения выделяются организмом в виде продукта неполного сгорания — мочевины.

## 2.7. Энтропия и второе начало термодинамики

Было замечено, что односторонность протекания процессов является следствием молекулярной природы вещества. Рассмотрим следующий случай. Пусть в одну половину закрытого сосуда, разделенного перегородкой, введен кислород или иной газ. Если удалить перегородку, то молекулы кислорода, двигающиеся во всех направлениях, равномерно распределятся по всему объему сосуда. Нельзя считать невозможным, что в какой-то момент все молекулы вновь соберутся в одной половине сосуда, а в другой — установится вакуум. Однако такое событие тем менее вероятно, чем больше число молекул в сосуде. Очевидно, что именно вероятность данного состояния является тем критерием, который определяет направление процесса и позволяет найти равновесие. При этом состоянию равновесия должно отвечать максимальное значение вероятности.

Вместо обычного понятия математической вероятности в термодинамике используется *термодинамическая вероятность*  $\omega$ , равная числу способов, какими может осуществляться данное состояние. Математическая вероятность, как известно, всегда меньше или равна единице, тогда как термодинамическая больше единицы:  $\omega \geq 1$ .

Пусть две системы с термодинамическими вероятностями  $\omega_1$  и  $\omega_2$  образуют одну сложную систему, для которой характерна термодинамическая вероятность  $\omega_{1+2}$ . Поскольку каждый способ, которым может осуществляться состояние первой системы, может сочетаться со всеми способами второй системы, то общее число способов, которым может быть осуществлена сложная система, равно

$$\omega_{1+2} = \omega_1 \cdot \omega_2.$$

Таким образом, в отличие от ранее рассмотренных функций состояния  $U$  и  $H$  функция  $\omega$  не аддитивна (увеличение количества вещества вдвое не приводит к такому же увеличению функции  $\omega$ ), а мультипли-

кативна, что крайне неудобно для термодинамических расчетов. Кроме того, вероятность  $\omega$  связана не с термическими характеристиками системы, а с механическими: положением частицы в пространстве и ее скоростью. Между тем в рамках термодинамики было важно найти такую функцию вероятности, которая была бы связана с тепловыми характеристиками. К такой функции предъявляются два основных требования: она должна обладать свойством аддитивности и принимать экстремальное значение при равновесии.

С этой целью была введена новая функция состояния  $S$  — энтропия, (Рудольф Клаузиус, 1865 г), а ее связь с термодинамической вероятностью устанавливает уравнение Больцмана — Планка

$$S = k \ln \omega, \quad (2.16)$$

где  $k$  — константа Больцмана,  $k = R / N_A = 1,380 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ .

Если система состоит из  $m$  равных по объему частей, между которыми могут свободно перемещаться  $N$  молекул (частиц) и эти молекулы в каждый фиксированный момент времени произвольно распределены по ячейкам, то термодинамическая вероятность состояния системы в этот момент рассчитывается по формуле

$$\omega = N! / (N_1! N_2! N_3! \dots N_i! \dots N_m!),$$

где  $N_i$  — число молекул, находящихся в  $i$ -й ячейке. Например, пусть в одной половине сосуда, имеющего перегородку, находится 10 молекул газа, а во второй — 0 (абсолютный вакуум), т.е. имеем систему из двух ячеек ( $m = 2$ ) и 10 частиц ( $N = 10$ ), распределенных следующим образом:  $N_1 = 10$ ;  $N_2 = 0$ . Если перегородку убрать, то можно подсчитать, какова вероятность того, что в результате хаотического движения частицы распределятся неравномерно ( $N_1 = 9$  и  $N_2 = 1$ ) и равномерно ( $N_1 = N_2 = 5$ ). В первом случае  $\omega_{9-1} = 10! / 9! 1! = 10$ , а во втором —  $\omega_{5-5} = 10! / 5! 5! = 252$ . Таким образом, вероятность второго состояния в 25 раз выше, чем первого, т.е. процесс самопроизвольно приведет к выравниванию концентраций газа в сосуде.

Функция  $S$  действительно аддитивна:  $S_{1+2} = k \ln(\omega_1 \omega_2) = k \ln \omega_1 + k \ln \omega_2 = S_1 + S_2$ , где  $S_{1+2}$  соответствует энтропии всей системы, а  $S_1$  и  $S_2$  — энтропии ее частей. Отсюда также следует, что с увеличением  $\omega$  возрастает и  $S$ . При этом значения  $\omega$  и  $S$  экстремальны при равновесии. Постоянная  $k$  вводится для того, чтобы связать функцию  $S$  с термическими величинами, так как собственно  $\omega$  безразмерна. При расширении газа согласно определению, изменение функции  $\Delta S$  следующим образом связано с изменением вероятности:  $\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln(\omega_1 / \omega_2)$ . Очевидно, что для одной молекулы отношение как математических, так и термодинамических вероятностей того, что она находится в конечном объеме  $V_2$ , к вероятности нахождения ее в начальном объеме  $V_1$  равно отношению объемов, а для одного моля вещества, содержащего, как известно,  $N_a$  молекул (число Авогадро  $N_a = 6.02 \cdot 10^{23}$ ),

$$\omega_1 / \omega_2 = (V_2 / V_1)^{N_a} \text{ или } \Delta S = S_2 - S_1 = k \ln(V_2 / V_1).$$

Сообщаемое идеальному газу тепло при *однократном* изотермическом обратимом расширении полностью превращается в работу ( $\Delta U = 0$ ):

$$Q = W = RT \ln(V_2 / V_1).$$

Сопоставляя это выражение с предыдущим, получаем:

$$\Delta S = (kN_a / R)(Q / T).$$

Поскольку  $kN_a = R$ , то получается простая связь между  $\Delta S$  и теплотой  $Q$ :

$$\Delta S = Q / T, \quad (2.17)$$

отношение  $Q/T$  называют *приведенной теплотой*. Соотношение  $\Delta S = Q/T$  справедливо лишь для обратимого равновесного расширения идеального газа, т.е.  $\Delta S = Q_{\text{равн.}}/T$ . При необратимом расширении  $\Delta S > Q/T$ . В общем случае:

$$\begin{aligned} \Delta S &\geq Q / T; \\ dS &\geq \delta Q / T. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Это и есть математическое выражение *второго закона термодинамики*. Здесь  $\delta Q$  — бесконечно малое количество теплоты,  $dS$  — полный дифференциал (бесконечно малое изменение  $S$ ), т.е.  $S$  является функцией состояния системы (ее изменение не зависит от пути процесса, а определяется только конечным и начальным состояниями системы).

Строгое математическое выражение (2.17) для энтропии было получено Р.Клаузиусом из цикла Карно, на котором основана работа тепловой машины (цепь доказательств мы опускаем).

Второй закон (начало) термодинамики является обобщением векового опыта человечества. Предлагалось довольно много формулировок этого закона. Р. Клаузиус дал такую: «*Единственным результатом любой совокупности процессов не может быть переход энергии в форме теплоты от менее нагретого тела к более нагретому*». Не трудно видеть, что в такой формулировке второй закон не запрещает переход энергии от холодного тела к более нагретому, он лишь утверждает, что такой переход не может быть самопроизвольным. В формулировках Томсона (лорда Кельвина) второй закон термодинамики выглядит следующим образом: «*Единственным результатом любой совокупности процессов не может быть превращение теплоты в работу*»; «*Теплота наиболее холодного тела из участвующих в процессе не может служить источником работы*»; «*Невозможно при помощи круговых изотермических процессов производить работу*».

Из того обстоятельства, что энтропия (базовая функция второго закона термодинамики) связана с термодинамической вероятностью

системы (2.16) следует, что второй закон термодинамики — не абсолютный закон природы, а статистический (вероятностный). Это означает, например, что самопроизвольный переход энергии в форме теплоты от холодного тела к нагретому не невозможен, а маловероятен. Самопроизвольное разделение смеси газов на компоненты не невозможно, а маловероятно.

Понятно, что если число частиц в системе велико, порядка  $6,02 \cdot 10^{23}$  (1 моль), то вероятность нарушения второго закона термодинамики крайне незначительна (никто не наблюдал такого нарушения за всю историю человечества). Но если, например, система состоит из трех молекул азота и трех молекул кислорода, то вполне возможна ситуация, когда в одном конце сосуда соберутся молекулы  $N_2$ , а в другом — молекулы  $O_2$ , т.е. смесь самопроизвольно разделится на компоненты, а это уже нарушение второго закона термодинамики. Нарушается второй закон и при так называемом броуновском движении (но об этом далее).

Сами по себе, с увеличением беспорядка, смешиваются газы, энергия в форме теплоты переходит от нагретого тела к холодному. Даже беспорядок в квартире возникает сам по себе, а вот наведение порядка требует внешней энергии.

## 2.8. Постулат Планка. Вычисление абсолютной энтропии веществ

Вычислим изменение энтропии в ходе изобарного обратимого нагревания системы от абсолютного нуля (0 К) до произвольной температуры  $T$ . Для этого выражение (2.18) проинтегрируем, учитывая что  $\delta Q = C_p dT$ :

$$\int_{S_0}^{S_T} dS = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

или

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{C_p dT}{T}. \quad (2.19)$$

Получается, что если бы мы знали энтропию системы при абсолютном нуле, то могли бы рассчитывать ее энтропию и при любой другой температуре.

В 1912 г. Макс Планк предположил, что энтропия идеального (правильно образованного, т.е. без дефектов кристаллической решетки) кристалла при абсолютном нуле равна нулю, т.е.  $S_0 = 0$  (постулат Планка).

Формально обосновать постулат Планка позволяет уравнение Больцмана (2.17). Действительно при абсолютном нуле затухает поступательное движение молекул, термодинамическая вероятность состояния

$\omega = 1$  (мы можем сделать только одну фотографию такой замороженной системы) и  $S_0 = 0$ .

Окончательно имеем:

$$S_T = \int_0^T \frac{C_P dT}{T}. \quad (2.20)$$

Если при температуре  $T$  вещество находится в жидком или газообразном состояниях, то при вычислениях  $S_T$  следует учитывать изменение энтропии при фазовых переходах — плавлении и кипении. Эти процессы происходят при постоянной температуре  $T_{\text{пл}}$  или  $T_{\text{кип}}$  и постоянном давлении, обычно атмосферном ( $P = 1$  атм):

$$\Delta S_{\text{ФП}} = \int \frac{\delta Q_P}{T} = \frac{\Delta H_{\text{ФП}}}{T_{\text{ФП}}}, \quad (2.21)$$

так как  $Q_P = \Delta H$ . Окончательно имеем общее выражение для вычисления  $S_T$  веществ:

$$S_T = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_P^{\text{кр}} dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_P^{\text{ж}} dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_P^{\text{газ}} dT}{T}. \quad (2.22)$$

Стандартные (при  $P = 1$  атм) энтропии  $S_{298}^0$  при 298 К многих веществ вычислены и табулированы, их можно найти в справочниках. В качестве иллюстрации ниже приведены значения  $S_{298}^0$  для некоторых веществ:

Вещество	$S_{298}^0$ , Дж/моль·К
H <sub>2</sub> O (кр)	39,33
H <sub>2</sub> O (ж)	69,96
H <sub>2</sub> O (г)	188,74
Бензол (ж)	173,2
н-гексан (ж)	296,0
Ацетон (ж)	200,0

Из таблицы видно, что энтропия веществ в газообразном состоянии больше, чем в жидком, а в жидком состоянии — больше, чем в кристаллическом. Это легко объяснить: кристаллическое тело обладает и ближним, и дальним порядком (кристаллической решеткой) и его хаотичность минимальна. Тело в аморфном (жидком) состоянии имеет только ближний порядок, хаотичность его выше. И, наконец, газ имеет максимальную хаотичность, так как в системе практически отсутствует упорядоченность.

Энтропия сложных органических веществ существенно выше, чем неорганических (таких, как вода), это достигается за счет более высокой «хаотичности» строения их молекул.

Выписав из справочника стандартные энтропии веществ  $S_{298}^0$ , можно вычислить изменение энтропии в ходе любой химической реакции или физико-химического процесса:

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum b_j S_{298}^0(\text{прод.}) - \sum a_i S_{298}^0(\text{исх. в-в}) \quad (2.23)$$

с учетом стехиометрических коэффициентов  $a_i$  и  $b_j$ .

Зная  $\Delta_r S_{298}^0$  реакций, можно вычислять константы их химического равновесия (об этом речь пойдет в параграфе 2.10). А это настолько важно для практической деятельности, что постулат Планка иногда называют *третьим законом (началом) термодинамики*.

## 2.9. Критерии самопроизвольного протекания химического процесса и состояния равновесия в закрытых и изолированных системах

### 2.9.1. Энергии Гиббса и Гельмгольца

Термодинамика как наука сформировалась в первой половине XIX в. Как видно из ее названия, термодинамика изучает тепловое движение и связанные с ним процессы и явления. Разработанная для объяснения различных физических процессов, термодинамика нашла применение и в химии. Многие химические реакции сопровождаются тепловыми эффектами, и на ранних этапах развития химии предполагалось, что их исследование может послужить ключом к раскрытию тайн химического сродства элементов — свойства, которым обусловлена способность атомов и молекул соединяться между собой в различные комбинации.

Действительно, при взаимодействии веществ с большим химическим сродством реакции, как правило, протекают бурно и сопровождаются выделением большого количества теплоты. Не все реакции, однако, протекают таким образом. Иногда вместо выделения теплоты происходит ее поглощение. Вопрос оказался непростым. Положение решительно изменилось, когда Д. У. Гиббс ввел в химическую термодинамику понятие свободной энергии, впоследствии названной энергией Гиббса. Им было показано, что поведение закрытых термодинамических систем при постоянном давлении исчерпывающим образом описывается функцией состояния  $G$ :

$$G = H - TS. \quad (2.24)$$

---

Джозайя Уиллард Гиббс (1839—1903) — американский математик, физик и физико-химик, один из создателей векторного анализа и математической теории термодинамики, что во многом предопределило развитие всех современных точных наук и естествознания в целом; чей образ запечатлен в «Галерее славы великих американцев». Его имя присвоено многим величинам и понятиям химической термодинамики: энергия Гиббса, парадокс Гиббса, правило фаз Гиббса — Гельмгольца, треугольник Гиббса — Розебома, уравнения Гиббса — Дюгема и др.

---

Из формулы (2.24) следует, что изменение энергии Гиббса при постоянном давлении и температуре равно

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2.25)$$

Независимо от Гиббса, к аналогичному выражению для свободной энергии систем, ограниченных постоянным объемом, пришел Г. Гельмгольц, введя функцию состояния  $A$  (энергия Гельмгольца):

$$A \equiv U - TS, \quad (2.26)$$

изменение которой для процессов, протекающих при постоянном объеме и температуре, имеет вид

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S. \quad (2.27)$$

Функции  $G$  и  $A$  имеют размерность энергии и выражаются в джоулях. Обе функции нашли применение в различных областях. Систему уравнений (2.25) и (2.27) называют уравнениями Гиббса — Гельмгольца.

Родился 31 августа 1821 (г. Потсдам) в семье учителя. Изучал медицину в королевском медико-хирургическом институте в Берлине.

Герман фон Гельмгольц (1821—1894) — немецкий физик, врач, физиолог, психолог, акустик. Сформулировал законы сохранения энергии в химических процессах и ввел понятие свободной энергии. Гельмгольц способствовал признанию теории трехцветового зрения, изобрел офтальмоскоп для изучения глазного дна и офтальмометр для определения радиуса кривизны глазной роговицы. Установлением законов поведения вихрей в невязких жидкостях Гельмгольц заложил основы гидродинамики и научной метеорологии.

Энергия Гиббса получила более широкое распространение в практических расчетах потому, что технологические процессы чаще проводят при постоянном давлении, чем при постоянном объеме. В биологических системах обычно постоянны как давление, так и объем,  $\Delta H = \Delta U$  и, соответственно,  $\Delta G = \Delta A$ . В дальнейшем мы будем оперировать главным образом функцией  $G$ .

В рамках химической термодинамики на основе первого и второго законов классической термодинамики строго доказывается (систему доказательств мы опускаем), что для закрытых систем, функционирующих при постоянном давлении и постоянной температуре, единственным критерием самопроизвольности процесса является изменение  $\Delta G$ . Отрицательный или положительный знак  $\Delta G$  позволяет судить, может ли реакция проходить самопроизвольно или нет. Приближение к равновесию (при  $P, T = \text{const}$ ) с неизбежностью сопровождается уменьшением  $G$ , т.е. разность  $\Delta G$  должна быть отрицательной. При достижении равновесия  $G$  принимает минимальное значение, а  $\Delta G = 0$ . Таким образом:

- если  $\Delta G$  или  $\Delta A$  равно отрицательной величине, то реакция или иной процесс могут протекать самопроизвольно;
- если  $\Delta G$  или  $\Delta A$  равно положительной величине, то реакция или иной процесс не могут протекать самопроизвольно или, точнее, будут протекать в обратном направлении;

- если  $\Delta G = 0$  или  $\Delta A = 0$ , то система находится в равновесии и не может ни приобретать, ни терять энергию.

Следовательно, для ответа на вопрос — может происходить реакция или нет, следует вычислить  $\Delta_r G$  (при  $P$  и  $T = \text{const}$ ) или  $\Delta_r A$  (при  $V$  и  $T = \text{const}$ ). Например, если окажется, что  $\Delta_r G < 0$ , то реакция идет самопроизвольно (слева направо). Если  $\Delta_r G > 0$ , то реакция идет самопроизвольно в обратном направлении (справа налево).

Выражение для  $\Delta G$  и  $\Delta A$  объединяют математические выражения для первого и второго законов термодинамики:

$$Q = \Delta U + W \text{ и } T\Delta S \geq Q.$$

Отсюда при постоянном объеме:

$$T\Delta S \geq \Delta U + P\Delta V.$$

Поскольку  $V = \text{const}$ ,  $P\Delta V = 0$  и  $T\Delta S \geq \Delta U$ , или  $0 \geq \Delta U - T\Delta S$ . В результате при равновесии  $\Delta U - T\Delta S = 0$ , а в самопроизвольном процессе  $0 > \Delta U - T\Delta S$ .

Для изолированных систем  $\Delta U = 0$  и  $\Delta H = 0$ . Тогда  $\Delta G = -T\Delta S$  и  $\Delta A = -T\Delta S$ . Следовательно, единственным критерием самопроизвольности процесса является энтропия:

- если  $\Delta S$  равно отрицательной величине, то реакция или иной процесс не может протекать самопроизвольно;
- если  $\Delta S$  равно положительной величине, то реакция или иной процесс может протекать самопроизвольно;
- если  $\Delta S = 0$ , то система находится в равновесии.

Для вычисления  $\Delta_r G_{298}^0$  различных реакций и тем самым — решения вопроса об их самопроизвольности ввели понятие энергии Гиббса образования веществ  $\Delta_f G_{298}^0$ . По аналогии с расчетом тепловых эффектов через теплоты (энтальпии) образования веществ (см. параграф 2.5)  $\Delta_r G_{298}^0$  реакции равно сумме  $\Delta_f G_{298}^0$  продуктов за вычетом суммы  $\Delta_f G_{298}^0$  исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum b_j \Delta_f G_{298}^0(\text{продуктов}) - \sum a_i \Delta_f G_A(\text{реагентов}). \quad (2.28)$$

Значения стандартных энергий Гиббса образования веществ  $\Delta_f G_{298}^0$  ( $P = 1$  атм) приводят в справочной литературе, указывая при этом и температуру процесса (обычно это 298 К). Отсутствуют надежные данные лишь для сложных органических соединений. Тем не менее некоторые оценочные расчеты  $\Delta_f G_{298}^0$ , основанные на полуэмпирических закономерностях, все же возможны. В качестве примера в табл. 2.2 представлены значения  $\Delta_f G_{298}^0$  некоторых веществ.

Проанализируем выражение (2.25), используя данные табл. 2.2, т.е. рассматривая реакции образования приведенных веществ. Очевидно, что изменение энергии Гиббса системы имеет две составляющие: тепловой эффект реакции ( $\Delta_r H$ ) и изменение энтропии ( $\Delta_r S$ ). Идеаль-

ным вариантом для протекания процесса, явилось бы одновременное увеличение энтропии ( $\Delta_r S > 0$ ) и уменьшение энтальпии ( $\Delta_r H < 0$  — экзотермическая реакция). На практике такие случаи встречаются довольно редко. Дело в том, что увеличение беспорядка в системе, как правило, сопряжено с ослаблением химических связей, т.е. с эндотермическим процессом.

Таблица 2.2

**Изменения стандартных: энергии Гиббса, энтальпии и энтропии при образовании указанных веществ из простых веществ при 298 К и давлении 1 атм**

Вещество	$\Delta_f G_{298}^0$ , кДж/ МОЛЬ	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/ МОЛЬ	$+T\Delta S_{298}^0$ , кДж/ МОЛЬ
FeS (кр)	-100,78	-100,42	+0,36
CdS (кр)	-153,16	-156,90	- 3,74
SO <sub>2</sub> (г)	-300,21	-296,90	+ 3,31
NO <sub>2</sub> (г)	+52,29	+34,19	-18,10
HI (г)	+1,58	+26,36	+4,78
Уксусная кислота (г)	-376,68	-434,84	-51,16
Уксусная кислота (ж)	-389,36	-484,09	-99,73
Этанол (г)	-167,96	-234,80	-66,84
Этанол (ж)	-174,15	-276,98	-102,83
Сахароза (кр)	-1544,70	-2222,12	-677,42

\* Обычно помимо конкретного соединения приводится и его агрегатное состояние: кристаллическое (кр), жидкое (ж) или газообразное (г).

Как видно из данных таблицы, ситуация, когда движущими силами реакции образования химического соединения из простых веществ одновременно являются и энтальпийная и энтропийная составляющие ( $\Delta S > 0$ ;  $\Delta H < 0$ ), весьма редка. Это наблюдается, например, в случае образования сульфида железа (II) и диоксида серы.

В большинстве случаев обе составляющие имеют одинаковый знак. При образовании уксусной кислоты, этанола, сахарозы, сульфида кадмия уменьшение  $G$  обеспечивается за счет снижения энтальпии ( $\Delta H < 0$ ), тогда как энтропийный член уравнения ( $\Delta S < 0$ ) способствует протеканию обратной реакции: разложению более сложной молекулы на простые вещества. Это вполне объяснимо, так как в гипотетическом процессе образования, например, молекулы сахарозы:



16,5 молекул газа заменяются одной молекулой кристаллического вещества, и система в целом становится высоко упорядоченной. Все упомянутые реакции термодинамически возможны, так как по абсолютно величине  $\Delta H$  превышает вклад  $T\Delta S$ .

Напротив, в случае йодистого водорода и диоксида азота реакции образования этих соединений из простых веществ вообще невозможны, так как  $\Delta G > 0$ , т.е. при комнатной температуре и атмосферном давлении будут самопроизвольно проходить обратные реакции разложения этих соединений на простые вещества, а сами молекулы HI и NO<sub>2</sub> являются термодинамически неустойчивыми. При этом для HI обе составляющие  $\Delta G$  способствуют обратной реакции ( $\Delta S < 0$  и  $\Delta H > 0$ ), а для диоксида азота — только энтальпийный член.

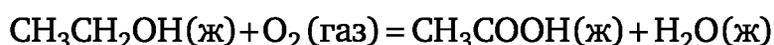
Таким образом, характеристика процесса с помощью энергии Гиббса (или Гельмгольца) позволяет не только оценить направление, но и более полно судить о механизме процесса. Так, если в ходе реакции из твердой фазы образуются газообразные продукты или в жидкой фазе увеличивается количество частиц, то такие процессы сопровождаются увеличением энтропии.

Величина  $\Delta_f G_{298}^0$  количественно характеризует сродство простых веществ друг к другу. Например, сравнивая стандартные изменения  $\Delta_f G_{298}^0$  при образовании диоксидов серы и азота (табл. 2.2), можно утверждать, что кислород имеет более высокое сродство к сере по сравнению с азотом, причем в количественном отношении предпочтение кислородом серы азоту при температуре 298 К и давлении 1 атм выражается вполне конкретной величиной: 352,5 кДж/моль. Аналогичным образом можно сделать вывод о том, что склонность серы к взаимодействию с кислородом выше, чем с кадмием или железом, причем по отношению к последнему она является наименьшей. Следует, однако, помнить, что изменение внешних условий (температура, давление и т. п.) может, вообще говоря, менять приоритеты.

При сравнении реакционной способности тех или иных веществ нужно сопоставлять однотипные реакции. Так, оценивая сродство кислорода к азоту и сере, мы сравнивали  $\Delta_f G_{298}^0$  образования диоксидов. Сравнение же  $\Delta_f G_{298}^0$  образования NO<sub>2</sub> и SO<sub>3</sub> не является в данном случае корректным.

При подобных сравнениях следует также учитывать агрегатное состояние реагентов и продуктов реакции. Как видно из табл. 2.2, для газообразных этанола и уксусной кислоты значения  $\Delta_f G_{298}^0$  по абсолютной величине меньше, чем для жидких продуктов. Различия связаны с тем, что при испарении возрастают как энтальпия, так и энтропия.

В завершение параграфа, используя уравнение (2.28), вычислим  $\Delta_r G_{298}^0$  для процесса окисления этанола до уксусной кислоты:



Выписав из справочной литературы стандартные изменения энергии Гиббса при образовании этанола, уксусной кислоты и воды и подставив их в уравнение (2.28), получаем:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^0 &= \Delta_f G_{298}^0(\text{уксусн. кислоты}) + \Delta_f G_{298}^0(\text{H}_2\text{O, ж}) - \Delta_f G_{298}^0(\text{этанола}) = \\ &= (-389,36) + (-237,23) - (-174,15) = -452,44 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Таким образом, термодинамические вычисления предсказывают, что при комнатной температуре и атмосферном давлении в присутствии кислорода этанол может самопроизвольно окисляться до уксусной кислоты. И действительно, этот процесс наблюдается при длительном контакте вина с воздухом, например, при хранении сухого вина в незакрытой бутылке.

Естественная скорость этого процесса крайне мала. Заметная степень превращения наблюдается только в присутствии природных биокатализаторов, всегда имеющихся в сухих винах. Однако при высоком содержании этанола (например, в водке) микроорганизмы погибают. Поэтому ликероводочные продукты окисляются столь медленно, что этот процесс практически не сказывается на крепости напитка при длительном хранении.

Термодинамические расчеты предсказывают нестабильность в аэробных условиях практически всех важнейших пищевых компонентов: жиров, белков и углеводов. Основными конечными продуктами окисления являются диоксид углерода и вода. Следовательно, усилия инженеров-технологов должны концентрироваться на замедлении этих процессов (блокирование катализаторов окисления, понижение температуры, снижение концентрации окислителя и т. п.).

### 2.9.2. Зависимость энергии Гиббса от давления

**Летучесть (фуггитивность) и активность.** Все величины, входящие в выражение для энергии Гиббса:

$$G = H - TS$$

являются функциями состояния, а следовательно, и сама  $G$  есть функция состояния, а  $dG$  — полный дифференциал:

$$dG = -SdT + VdP.$$

Из свойства полного дифференциала вытекает, что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V. \quad (2.29)$$

Объем  $V$  — по определению величина положительная, тогда  $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T > 0$ , а это означает, что с увеличением давления энергия Гиббса

возрастает (как говорят математики,  $P$  и  $G$  изменяются симбатно). Интегрирование выражения (2.29) дает:

$$G_2 = G_1 + \int_{P_1}^{P_2} VdP. \quad (2.30)$$

Интеграл в (2.30) можно взять аналитически в двух случаях:

1) при рассмотрении процессов, происходящих в конденсированных фазах, можно считать, что  $V$  не зависит от  $P$ , так как жидкости или кристаллы практически не сжимаемы<sup>1</sup>:

$$G_2 = G_1 + V \cdot (P_2 - P_1);$$

2) при рассмотрении процессов, происходящих в идеальных газах,  $V$  и  $P$  связаны уравнением Клапейрона — Менделеева (1.1):

$$PV = nRT \text{ или } V = \frac{nRT}{P}.$$

Подставляя уравнение (1.1) в формулу (2.30) и интегрируя, получаем:

$$G_2 = G_1 + n \cdot R \cdot T \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (2.31)$$

Теперь выберем для энергии Гиббса некоторую точку отсчета — так называемое *стандартное состояние*: примем его при давлении  $P_1 = 1$  атм. Тогда для 1 моля идеального газа ( $n = 1$  моль) можно записать:

$$G = G^0 + R \cdot T \ln P. \quad (2.32)$$

Здесь  $G^0$  — стандартная энергия Гиббса идеального газа (при  $P = 1$  атм),  $P$  — относительное давление (отнесенное к 1 атм), оно безразмерное. Понятно, что, применяя уравнение (2.32) для вычислений, следует подставлять в него давления, выраженные в атмосферах<sup>2</sup>.

В случае реальных газов также имеются уравнения, связывающие  $V$  и  $P$ , например, уравнение Ван-дер-Ваальса (1.3) или вириальное<sup>3</sup> уравнение:

$$P = \frac{RT}{V} \left[ 1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{B_3(T)}{V^2} + \dots \right], \quad (2.33)$$

где  $B_2$ ,  $B_3$  и т. д. — второй, третий и т. д. вириальные коэффициенты. Уравнение (2.33), ограниченное первым членом ряда (он равен единице), переходит в уравнение состояния идеального газа (1.1).

Но все эти уравнения являются приближенными, а их интегрирование (суммирование) лишь увеличивает ошибку вычислений. К тому же получающиеся в результате интегрирования выражения крайне громоздки и неудобны в пользовании. По этой причине Гилберт Нью-

<sup>1</sup> Процессы, аналогичные протекающим в недрах Земли при гигантских давлениях, требуют учета зависимости  $V$  от  $P$ .

<sup>2</sup> К сожалению, в системе СИ нет аналога 1 атм: 1 кПа  $\approx$  0,01 атм, а 1 МПа  $\approx$  10 атм. Поэтому корректного перехода в систему СИ нет, в таком случае следует пользоваться несистемной единицей 1 атм.

<sup>3</sup> От лат. *vires* — силы.

тон Льюис предложил другой путь: оставить и для реальных газов простое уравнение вида (2.32), но вместо  $P$  подставлять в него некоторое эффективное (исправленное) давление — *летучесть*, или *фуггитивность*  $f$ . Подстановка  $f$  вместо  $P$  делает уравнение (2.32) справедливым и для реальных газов:

$$G = G^0 + R \cdot T \ln f. \quad (2.34)$$

Летучесть связана с давлением зависимостью

$$f = \gamma \cdot P, \quad (2.35)$$

где  $\gamma$  — коэффициент летучести (активности). Этот метод позволяет трудности вычисления  $\Delta G$  для процессов с участием реальных газов свести к установлению зависимости  $\gamma$  от  $P$ . Действительно, из формул (2.34) и (2.35) следует:

$$G = G^0 + R \cdot T \ln P + RT \ln \gamma = G^{\text{ид}} + RT \ln \gamma.$$

Здесь  $G_{\text{ид}}$  — энергия Гиббса идеального газа (2.32). Известно несколько методов расчета  $\gamma$  в зависимости от давления, один из них — через коэффициент сжатия  $z$ :

$$z = \frac{P \cdot V}{R \cdot T}. \quad (2.36)$$

Согласно выражению (1.1), для 1 моля идеальных газов  $z = 1$ , а для реальных газов  $z \neq 1$ , т.е. коэффициент сжатия может служить мерой отклонения поведения газов от идеального. Коэффициент летучести связан с  $z$  и  $P$  выражением

$$f = P \exp \left[ \int_0^P \left\{ \frac{z-1}{P} \right\} dP \right].$$

Для большинства газов значения  $f$  вычислены при различных давлениях и табулированы.

Гилберт Ньютон Льюис (1875 – 1946) — американский физико-химик. Основные научные работы в области химической термодинамики, фотохимии, химии изотопов, ядерной физики. Предложил новую формулировку третьего начала термодинамики. Предложил и развил (1912—1916) электронную теорию химической связи, объяснил впервые ионную и гомеопольярную связи, разработал методы расчета свободных энергий химических реакций. Вместе с Р. Макдональдом в 1933 г. впервые получил тяжелую воду и выделил из нее дейтерий. В 1929 г. ввел термин фотон для обозначения мельчайшей единицы излучения. Известен своими работами по термодинамике.

По аналогии с заменой давления на летучесть для описания свойств реальных жидких или твердых растворов концентрацию  $C$  (или  $x$ ) заме-

няют **активностью**  $a$  — эффективной (исправленной) концентрацией, подстановка которой в уравнения идеальных растворов делает их применимыми и для реальных растворов:

$$a = \gamma C \text{ или } a = \gamma x,$$

где  $\gamma$  — коэффициент активности — мера отклонения поведения раствора от идеального;  $C$  — концентрация раствора;  $x$  — молярная доля компонента в растворе.

### 2.9.3. Зависимость энергии Гиббса от температуры. Уравнение Гиббса — Гельмгольца

Из свойств полного дифференциала  $dG$  следует, что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S.$$

Энтропия  $S$  по определению величина всегда положительная, тогда знак минус перед ней означает, что с увеличением температуры энергия Гиббса уменьшается. Решим уравнение (2.24) относительно  $S$ :

$$S = \frac{H - G}{T}.$$

Тогда для  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$  можно записать:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S = \frac{G - H}{T}. \quad (2.38)$$

Для дальнейших выкладок получим выражение для производной от  $(G/T)$  по  $T$ :

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P + G\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\right)\right]_P = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T}\right].$$

Подставляя в него выражение  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$  из формулы (2.47), получаем:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_P = -\frac{H}{T^2}. \quad (2.39)$$

Аналогичное выражение можно вывести и для  $A$ :

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A}{T}\right)\right]_V = -\frac{U}{T^2}. \quad (2.40)$$

Для изменения энергии Гиббса в каком-либо процессе уравнение (2.39) записывают как

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G}{T} \right) \right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}. \quad (2.41)$$

Полученные выражения (2.39) — (2.41) в литературе получили название *уравнений Гиббса — Гельмгольца*. Ценность этих уравнений в том, что они по величине и знаку теплового эффекта  $\Delta H$  или  $\Delta U$  позволяют предсказать, какому направлению реакции (прямому или обратному) будет способствовать повышение температуры.

## 2.10. Термодинамика химического равновесия

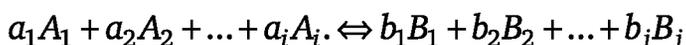
### 2.10.1. Химическое равновесие, константа химического равновесия

Все химические реакции (и физико-химические процессы) идут к состоянию равновесия, при этом концентрации  $C$  реагентов стремятся к равновесным значениям  $\bar{C}$ . Положение же равновесия в системе зависит от внешних факторов: температуры, давления и т. п. А. Л. Ле-Шателье установил эмпирическое правило (принцип Ле-Шателье): «Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывать внешнее воздействие, то равновесие в системе изменяется так, чтобы эффект воздействия был минимальным». Например, нагревание системы, в которой протекает экзотермическая реакция (с выделением теплоты), смещает равновесие в сторону исходных веществ. Увеличение же внешнего давления смещает равновесие реакции, идущей с уменьшением объема, например, такой:



в сторону продуктов реакции. Именно по этой причине (чтобы увеличить равновесный выход  $\text{NH}_3$ ) синтез аммиака в промышленности проводят под высоким (200—300 атм) давлением в толстостенных колоннах. Однако принцип Ле Шателье позволяет предсказывать смещение равновесия лишь качественно, нам же нужен количественный критерий, вычисление которого позволило бы определить равновесные концентрации реагентов.

В 1867 г. К. Гульдберг и П. Вааге установили закон действующих масс<sup>1</sup>, связывающий равновесные концентрации продуктов реакции и исходных веществ. Например, для реакции



в согласии с этим законом можно записать:

<sup>1</sup> В XIX в. вместо термина «концентрация» использовали «действующая масса», отсюда и название закона.

$$K_C = \frac{\prod \bar{C}_j^{b_j}}{\prod \bar{C}_i^{a_i}}. \quad (2.43)$$

Здесь  $K_C$  — константа равновесия, выраженная через равновесные концентрации  $\bar{C}$  участников реакции; знак  $\Pi$  символизирует произведение концентраций исходных веществ (в знаменателе) и продуктов реакции (в числителе). Нетрудно понять, что чем сильнее равновесие смещено в сторону продуктов реакции (чем больше по величине числитель и меньше знаменатель выражения), тем больше константа равновесия.

В случае газовых реакций вместо концентраций используют парциальные давления. Парциальное давление — то давление, которое оказывал бы компонент, если бы он был один в системе и занимал весь ее объем. Константа равновесия  $K_p$ , выраженная через равновесные парциальные давления  $\bar{P}$ , имеет вид

$$K_p = \frac{\prod \bar{P}_j^{b_j}}{\prod \bar{P}_i^{a_i}}. \quad (2.44)$$

Константы  $K_C$  и  $K_p$  связаны между собой. Действительно, для идеальных газов парциальные давления реагентов выражаются через концентрации уравнением Клапейрона — Менделеева (1.1) в форме

$$P = CRT. \quad (2.45)$$

Подставив в уравнение (2.44) выражения для  $P$  из (2.45) и выделив величину  $K_C$ , получаем формулу, связывающую  $K_p$  и  $K_C$ :

$$K_p = K_C (R \cdot T)^{\Delta n}, \quad (2.46)$$

где  $\Delta n$  — изменение числа моль газообразных веществ в ходе реакции, например, для реакции (2.42)  $\Delta n = -2$ ; если бы образующийся аммиак был бы в кристаллическом состоянии, то  $\Delta n = -4$ .

Для реальных газов в выражения для  $K_p$  и  $K_C$  вместо равновесных давлений и концентраций следует подставлять **равновесные летучести**  $\bar{f}_{i(j)}$ , тогда уравнение для константы равновесия, выраженной через летучести  $K_f$ , имеет вид

$$K_f = \frac{\prod \bar{f}_j^{b_j}}{\prod \bar{f}_i^{a_i}}. \quad (2.47)$$

Для реальных конденсированных (жидких или твердых) растворов вместо равновесных концентраций следует использовать **равновесные активности** участников реакции  $a_{i(j)}$ . Тогда формула для вычисления константы равновесия, выраженной через равновесные активности, имеет вид

$$K_a = \frac{\prod \bar{a}_j^{b_j}}{\prod \bar{a}_i^{a_i}}. \quad (2.48)$$

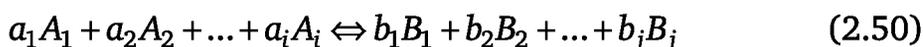
Если в реакции участвуют и газообразные, и конденсированные вещества, то выражение для константы равновесия  $K_{fa}$  записывают так:

$$K_{fa} = \frac{\prod \bar{f}_j^{b_j} \bar{a}_i^{b_j}}{\prod \bar{f}_i^{a_i} \bar{a}_i^{a_i}}. \quad (2.49)$$

Из рассмотренного материала можно заключить, что если бы мы умели определять константы равновесия, то могли бы рассчитывать равновесные концентрации реагентов. Научимся это делать.

### 2.10.2. Изотерма химической реакции (изотерма Вант-Гоффа)

Вычислим для реакции (запись в общем виде):



изменение энергии Гиббса  $\Delta_r G$ :

$$\Delta_r G = \sum b_j G_j (\text{прод.}) - \sum a_i G_i (\text{исх. в-в}). \quad (2.51)$$

Будем считать, что все участники реакции — идеальные газы. Согласно уравнению (2.32), энергия Гиббса идеального газа равна

$$G = G^0 + R \cdot T \ln P. \quad (2.52)$$

Здесь  $P$  — относительное (отнесенное к 1 атм), а потому безразмерное давление,  $G^0$  — стандартная энергия Гиббса (для идеального газа это состояние при  $P = 1$  атм). Подставив выражения (2.52) для каждого участника реакции в уравнение (2.51) и перегруппировав слагаемые, получаем:

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \sum_j b_j G_j^0 - \sum_i a_i G_i^0 + \sum_j RT \ln P_j^{b_j} - \sum_i RT \ln P_i^{a_i} = \\ &= \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{\prod P_j^{b_j}}{\prod P_i^{a_i}}. \end{aligned} \quad (2.53)$$

Здесь  $\Delta_r G^0$  — изменение стандартной энергии Гиббса в ходе реакции или, другими словами, разница энергии Гиббса продуктов и исходных веществ при условии, что каждый участник реакции взят в стандартном состоянии т.е. при  $P = 1$  атм. Знак  $\prod$  символизирует произведение парциальных давлений,  $P_j$  — парциальные давления продуктов реакции в исходной (взятой для реакции) смеси,  $P_i$  — парциальные давления реагентов в исходной смеси.

При равновесии  $\Delta_r G = 0$ , тогда

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{\prod P_j^{b_j}}{\prod P_i^{a_i}} = 0$$

или

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln \frac{\prod \bar{P}_j^{b_j}}{\prod \bar{P}_i^{a_i}}. \quad (2.54)$$

В данном случае под знаком логарифма стоит отношение равновесных (о чем символизирует черта сверху) давлений продуктов реакции и исходных веществ в степенях стехиометрических коэффициентов, т.е.  $K_p$  — константа равновесия, выраженная через давления. Следовательно, (2.54) можно представить как

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p. \quad (2.55)$$

Уравнение (2.55) связывает изменение стандартной энергии Гиббса в ходе реакции и константу равновесия. Таким образом, вычислив тем или иным способом  $\Delta_r G^0$  интересующей нас реакции, по уравнению (2.55) можно рассчитать  $K_p$ , а из нее — равновесные давления участников реакции, или, другими словами, — теоретический выход реакции.

Подставив выражение (2.55) в (2.53), получаем уравнение

$$\Delta_r G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{\prod P_j^{b_j}}{\prod P_i^{a_i}}. \quad (2.56)$$

Уравнения (2.53) — (2.56) называют уравнением изотермы химической реакции, или *изотермой Вант-Гоффа*. Оно позволяет рассчитывать  $\Delta_r G$  реакции при любых исходных парциальных давлениях компонентов.

В качестве примера для конкретной реакции (2.42) синтеза аммиака по методу Ф. Габера уравнение (2.56) записывается так:

$$\Delta_r G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2}^1 \cdot P_{\text{H}_2}^3},$$

где константа равновесия  $K_p$

$$K_p = \frac{\bar{P}_{\text{NH}_3}^2}{\bar{P}_{\text{N}_2}^1 \cdot \bar{P}_{\text{H}_2}^3}.$$

---

Фриц Габер (1868—1934) — немецкий химик, лауреат Нобелевской премии (1918), которую Габер получил за его вклад в осуществление синтеза аммиака (процесс Габера), необходимого для производства

удобрения и взрывчатки. Габер совместно с М.Борном предложил цикл Борна — Габера, как метод оценки энергии ионной кристаллической решетки веществ. Габера называют «отцом химического оружия» за его работы в области разработки и применения хлора и других отравляющих газов во время Первой мировой войны.

---

Следует обратить внимание, что во всех выведенных уравнениях фигурируют безразмерные относительные (отнесенные к давлению в 1 атм) давления, т.е. все термодинамические вычисления по ним следует производить, подставляя  $P$  в атмосферах (только тогда получатся безразмерные давления), но не в паскалях, как этого требует система СИ.

### 2.10.3. Зависимость константы равновесия от температуры. Изохора и изобара химической реакции (изохора и изобара Вант-Гоффа)

Ранее мы вывели уравнение (2.41), связывающее  $\Delta G$  с температурой:

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

Подставив в него выражение (2.55), получаем:

$$\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (2.57)$$

Это уравнение изобары химической реакции (**изобара Вант-Гоффа**) в дифференциальной форме. Оно связывает константу равновесия  $K_p$ , выраженную через парциальные давления участников реакции, с ее тепловым эффектом  $\Delta_r H^0$  (при  $P = \text{const}$ ) и температурой. По аналогии с (2.57) связь константы равновесия  $K_c$ , выраженной через концентрации, с  $\Delta_r U^0$  (при  $V = \text{const}$ ) и температурой передает уравнение

$$\left( \frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta U^0}{RT^2}. \quad (2.58)$$

Это уравнение изохоры химической реакции (**изохора Вант-Гоффа**). Уравнения (2.57) и (2.58) позволяют предсказать, куда смещается равновесие при изменении температуры в зависимости от величины и знака теплового эффекта реакции ( $\Delta_r H$  или  $\Delta_r U$ ).

Если реакция изотермическая ( $\Delta_r H < 0$ ,  $\Delta_r U < 0$ ), то с увеличением температуры  $K_p$  или  $K_c$  снижаются, в согласии с принципом Ле Шателье. Таким образом, изобара и изохора Вант-Гоффа могут служить теоретическим обоснованием эмпирического принципа Ле Шателье.

Интегрирование уравнений (2.57) и (2.58) при условии постоянства теплового эффекта ( $\Delta_r H = \text{const}$ ,  $\Delta_r U = \text{const}$ ) дает:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \text{const}; \quad (2.59)$$

$$\ln K_C = -\frac{\Delta_r U^0}{RT} + \text{const}. \quad (2.60)$$

Уравнения (2.59) и (2.60) называют изобарой и изохорой Вант-Гоффа в интегральной форме. Полученные интегральные уравнения дают хороший способ определения теплоты реакции ( $\Delta_r H^0$  или  $\Delta_r U^0$ ) без помощи колориметра. Для этого измеряют равновесные парциальные давления или равновесные концентрации реагентов при нескольких температурах. Далее вычисляют  $K_p$  или  $K_C$  и полученные значения располагают в координатах  $\ln K_p$  или  $\ln K_C$  от  $1/T$  (рис. 2.2).

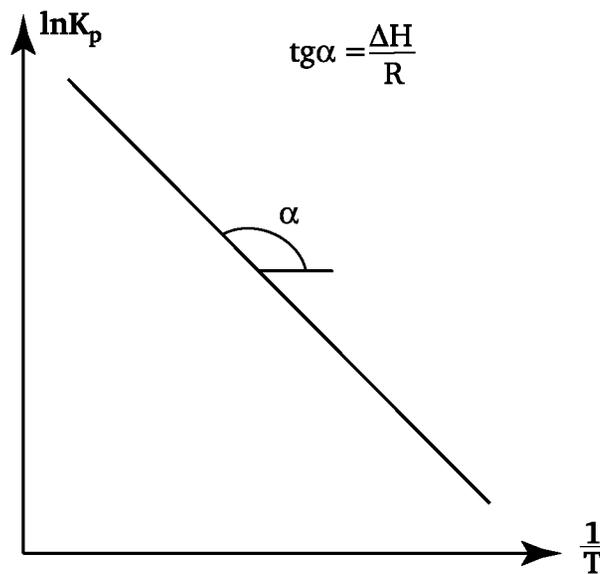


Рис. 2.2. Линейные координаты изобары Вант-Гоффа

Через опытные точки проводят прямую и из тангенса угла ее наклона определяют  $\Delta_r H^0$  или  $\Delta_r U^0$ . Следует отметить, что имеется принципиальная разница между толкованием невозможности процессов в классической термодинамике и химической термодинамике. Как уже отмечалось выше, факт того, что для процесса  $\Delta_r G > 0$ , означает, что этот процесс невозможен (он несамопроизвольный, отрицательный), как невозможен самопроизвольный переход энергии в форме теплоты от холодного тела к более нагретому. В термодинамике же химических процессов факт того, что  $\Delta_r G > 0$ , означает лишь следующее: равновесие в системе смещено в сторону исходных веществ (произведение равновесных давлений продуктов меньше по величине, чем произведение равновесных давлений исходных веществ). Иными словами, реакция возможна, она протекает, но выход продуктов невелик. Однако эту реакцию можно успешно реализовать, выводя тем или иным способом продукты из зоны реакции, например, вымораживая их, как аммиак в реакции (2.42).

#### 2.10.4. Вычисление изменения энергии Гиббса в ходе химической реакции

Как было сказано выше, для вычисления равновесных концентраций или давлений участников реакции необходимо уметь рассчитывать  $\Delta_r G^0$  реакции. Как это сделать? Имеется несколько методов вычисления стандартной энергии Гиббса, рассмотрим некоторые из них.

1. Вычисление  $\Delta_r G^0$  через тепловые эффекты и  $\Delta_r S^0$  реакции.

Согласно формуле (2.25) для  $\Delta_r G^0$  можно записать уравнение:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0. \quad (2.61)$$

Величину  $\Delta_r H_{298}^0$  (тепловой эффект реакции при  $P = \text{const} = 1 \text{ атм}$ ) вычисляют через теплоты образования  $\Delta_f H^0$  или теплоты сгорания  $\Delta_{\text{ок}} H^0$  веществ (они обычно даны при 298 К). Если интересующая нас температура реакции  $T$  отличается от 298 К, то полученный результат следует пересчитать на  $T$  по уравнению Кирхгоффа (см. параграф 2.5).

Величину  $\Delta_r S^0$  вычисляют через табличные значения стандартной энтропии веществ по уравнению (2.23):

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum b_j S_{298}^0 (\text{прод.}) - \sum a_i S_{298}^0 (\text{исх. в-в}).$$

Полученное значение  $\Delta_r S_{298}^0$  можно пересчитать на любую температуру  $T$ . Зная  $\Delta_r H^0$  и  $\Delta_r S^0$ , далее по уравнению (2.61) вычисляют  $\Delta_r G^0$ , а затем  $K_p$  и равновесные давления реагентов.

2. Вычисление  $\Delta_r G^0$  через стандартные энергии Гиббса образования веществ.

Помимо стандартных теплот образования веществ  $\Delta_f H_{298}^0$  в таблицах приведены и стандартные энергии Гиббса образования веществ  $\Delta_f G_{298}^0$ . Это изменение стандартной энергии Гиббса в ходе реакции образования данного вещества из простых веществ при 298 К. Например,  $\Delta_f G^0$  для  $\text{NH}_3$  — изменение стандартной энергии Гиббса в реакции (2.42).

В данном методе величину  $\Delta_r G_{298}^0$  реакции вычисляют как разность сумм стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum b_j \Delta_f G_{298}^0 (\text{прод.}) - \sum a_i \Delta_f G_{298}^0 (\text{исх. в-в}).$$

Это наиболее простой способ вычисления  $\Delta_r G^0$  при 298 К.

В качестве примера вычислим  $\Delta_r G_{298}^0$  реакции синтеза аммиака (2.62). Величины  $\Delta_f G_{298}^0$  участников реакции приведены в таблице:

Вещество	$\Delta_f G_{298}^0$ , кДж/моль
$\text{N}_2$	0
$\text{H}_2$	0
$\text{NH}_3$	-16,6

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_f G_{298}^0 (\text{NH}_3) - 1/2 \Delta_f G_{298}^0 (\text{N}_2) - 3/2 \Delta_f G_{298}^0 (\text{H}_2) = -16,6 \text{ кДж/моль};$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-16600}{8,31 \cdot 298}\right) = 812.$$

Величина  $\Delta_r G_{298}^0 < 0$ , следовательно, равновесие смещено в сторону продуктов реакции. Действительно  $K_p$  реакции достаточно велика и эта реакция является базовой для синтеза азотсодержащих соединений из атмосферного азота.

3. Вычисление  $\Delta_r G^0$  методом Тёмкина — Шварцмана.

Величины  $\Delta_r G^0$  при любой температуре в этом методе рассчитывают по уравнению

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \cdot \Delta_r S_{298}^0 - T(\Delta a \cdot M_0 + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c \cdot M_2 + \Delta d \cdot M_3 + \Delta c' M_{-2}).$$

Здесь  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  и т. д. — изменение в ходе реакции эмпирических констант, выражающих зависимость молярной теплоемкости веществ от температуры;  $M_1$ ,  $M_2$  и т. д. — константы, их значения приведены в справочниках (обычно с интервалом в 100 К);  $\Delta_r H_{298}^0$  — тепловой эффект реакции при 298 К: вычисляется через стандартные теплоты образования или сгорания веществ при 298 К так, как это было описано выше;  $\Delta_r S_{298}^0$  — изменение стандартной энтропии в ходе реакции, рассчитывают по уравнению (2.23).

4. Вычисление констант равновесия через приведенные энергии Гиббса.

Этот метод позволяет находить константы равновесия реакции при любой температуре (с интервалом в 100 К), минуя расчет  $\Delta_r G^0$ . Для этого в справочниках практически для всех веществ представлены так называемые *приведенные энергии Гиббса*  $\Phi$ :

$$\Phi = -\frac{G^0 - H_0^0}{T}.$$

Константы равновесия  $K_f$  (выраженные через летучести) в этом случае вычисляют по уравнению

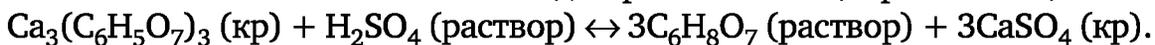
$$\lg K_f = -\frac{1}{4,57} \left[ \Delta \frac{G^0 - H_0^0}{T} + \frac{\Delta H_0^0}{T} \right].$$

Здесь  $\Delta_r H_0^0$  — тепловой эффект реакции при 0 К: его рассчитывают через теплоты образования веществ  $\Delta_f H^0$  при 0 К (приведены в таблицах),  $\Delta \frac{G^0 - H_0^0}{T}$  находят по уравнению

$$\Delta \frac{G^0 - H_0^0}{T} = \sum b_j \Phi(\text{прод.}) - \sum a_i \Phi(\text{исх. в-в})$$

(вычисления следует производить с учетом стехиометрических коэффициентов участников реакции).

Равновесие химических реакций и его зависимость от температуры играют основополагающую роль в процессах очистки продуктов многих микробиологических производств. Например, в технологии получения лимонной кислоты есть стадия разложения цитрата кальция:



Это обратимая гетерогенная реакция, константа равновесия которой зависит от температуры. Экспериментально установлено, что оптимальный выход лимонной кислоты соответствует температуре 60°C.

Гидролиз жиров является обратимым процессом, сопровождаемым нулевым тепловым эффектом. Соответственно изменение температуры не влияет на константу равновесия, а значит и на глубину гидролиза. Увеличение количества воды способствует протеканию основной реакции. Примечательно, что в реальных условиях увеличения выхода целевого продукта добиваются сменой нескольких порций воды, в каждом случае не дожидаясь полного установления равновесия.

Термодинамика ионных равновесий лежит в основе большинства аналитических операций по титриметрическому анализу в заводских лабораториях. Она также определяет содержание и свойства биометаллов (железо, кальций, магний, цинк), важнейших аминокислот и некоторых витаминов в пищевых продуктах. Константы ионных равновесий составляют основу для получения компонентов функционального и лечебного питания, ликвидирующего дефицит этих компонентов в организме (более подробно см. главу 5).

В биологических расчетах вместо  $\Delta_r G^0$  нередко используется  $\Delta_r G'$ . Последний символ означает, что величина  $\Delta_r G^0$  рассчитывается для физиологического значения pH, обычно 7,0, и умеренной температуре (25 или 37°C). Например, живые клетки не способны фосфорилировать первичную спиртовую группу глицерина с помощью неорганического фосфата. Тем не менее этот эфир может быть синтезирован ферментативно, если фосфорилирующим агентом является аденозин-5'-трифосфат. Для этой реакции  $\Delta_r G' = -19,65$  кДж/моль.

## Контрольные вопросы и задания

1. Напишите математическое выражение первого закона термодинамики для бесконечно малого и конечного изменения состояния системы.
2. Напишите уравнения для расчета работы расширения одного моля идеального газа в изобарном, изотермическом и изохорном процессах.
3. Напишите выражение, связывающее энтальпию и внутреннюю энергию термодинамической системы.
4. Дайте определение понятия «тепловой эффект химической реакции».
5. Сформулируйте закон Гесса.
6. Напишите уравнение для расчета теплового эффекта химической реакции: по теплотам (энтальпиям) образования исходных веществ и продуктов реакции; по теплотам (энтальпиям) сгорания исходных веществ и продуктов.
7. Как зависит тепловой эффект химической реакции от температуры и чем определяется эта зависимость?

8. Каково соотношение между изобарной и изохорной теплоемкостями для идеального газа?

9. Рассчитайте изменение энтальпии при испарении одного моля воды, считая разность теплоемкостей водяного пара и жидкой воды постоянной (не зависящей от  $T$ ).

10. Сформулируйте второй закон термодинамики для бесконечно малого изменения состояния изолированной системы, участвующей в обратимом и необратимом процессах.

11. Является ли энтропия функцией состояния?

12. Напишите уравнения, характеризующие изменение энтропии в изобарном, изохорном и изотермическом процессах.

13. К какому значению стремится энтропия идеального кристалла при приближении температуры к абсолютному нулю?

14. В каком соотношении находятся молярные энтропии вещества в трех агрегатных состояниях: парообразном, жидком, твердом?

15. При постоянстве каких термодинамических параметров изменение энергии Гиббса и изменение энергии Гельмгольца могут служить критериями самопроизвольного процесса?

16. Рассчитайте изменение энергии Гельмгольца реакции  $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ , протекающей в газовой фазе при температуре 298 К.

17. Сформулируйте закон действующих масс.

18. Найдите связь констант  $K_p$  и  $K_C$  реакции, протекающей в смеси идеальных газов при температуре  $T$  и общем давлении  $P$ .

19. Какие факторы влияют на константу равновесия химической реакции?

# Глава 3

## ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

### 3.1. Открытые системы, химический потенциал

При протекании химических реакций расходуются одни вещества и образуются другие, а в ходе физико-химических процессов могут изменяться относительные количества контактирующих фаз. Подобные превращения могут происходить лишь в *открытых системах*, способных обмениваться веществом и энергией друг с другом и окружающей средой. Известно, что все введенные ранее характеристические функции:  $G$ ,  $A$ ,  $S$  и т. п. — величины экстенсивные, т.е. их значение зависит от количества вещества в системе, поэтому они должны изменяться при протекании в ней химических или физико-химических процессов. Следовательно, известные из термодинамики выражения для изменений характеристических функций, например

$$\begin{aligned}dG &\leq -SdT + VdP; \\dA &\leq -Sdt - PdV,\end{aligned}$$

в случае открытых систем должны быть дополнены слагаемым, учитывающим подобные изменения. Так, если система состоит из одного вещества (однокомпонентная система), то при изменении его количества на  $dn$  энергия Гиббса  $G$  изменится на величину

$$dG \leq -SdT + VdT + \mu dn. \quad (3.1)$$

Аналогично для  $dA$  следует записать:

$$dA \leq -SdT - PdV + \mu dn. \quad (3.2)$$

Коэффициент пропорциональности в (3.1) и (3.2) между  $dG$  и  $dn$  (или  $dA$  и  $dn$ ) —  $\mu$  называют *химическим потенциалом*.

Если в ходе процесса изменяются количества нескольких веществ (многокомпонентные системы), то изменение  $G$  определяется уравнениями

$$dG \leq -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_n dn_n$$

или

$$dG \leq -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i. \quad (3.3)$$

Аналогично для изменения энергии Гельмгольца  $A$  следует записать:

$$dA \leq -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i. \quad (3.4)$$

Из свойств полного дифференциала  $dG$  или  $dA$  вытекает, что химический потенциал  $i$ -го компонента системы  $\mu_i$  при данном ее составе равен

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T,n_j} = \left( \frac{\partial A}{\partial n} \right)_{V,T,n_j} = \dots \quad (3.5)$$

Индексы  $P$  ( $V$ ),  $T$ ,  $n_j$  в выражении (3.5) означают, что в системе постоянны давление (или объем) и температура, изменяется только количество  $i$ -го вещества, количество остальных веществ ( $n_j$ ) постоянно. Таким образом,  $\mu$  — это парциально-молярная энергия Гиббса.

Концепция парциально-молярной величины — одна из центральных в курсе «Физическая химия». Наиболее наглядно представляемой парциально-молярной величиной является **парциальный молярный объем компонента**  $\bar{V}_i$ , используем его как иллюстрацию.

Вообразим бесконечно большой объем воды. Добавим к нему еще 1 моль воды, при 293 К он увеличится на 18 см<sup>3</sup> (это объем одного моля воды, т.е. 18 г). Эта величина и есть парциальный молярный объем воды  $\bar{V}$  в чистой воде при 293 К. Теперь предположим, что 1 моль воды добавили к бесконечно большому объему чистого этанола. Установлено, что в этом случае объем системы увеличится только на 14 см<sup>3</sup>. Это увеличение объема — парциально-молярный объем воды в чистом этаноле (при концентрации H<sub>2</sub>O равной нулю). Понятно, что величина  $\bar{V}$  зависит от концентрации воды в этаноле: меняется окружение молекул в растворе и энергия их взаимодействия. Тогда, парциально-молярный объем  $i$ -го вещества  $\bar{V}_i$  в смеси некоторого состава может быть определен как увеличение объема при добавлении 1 моля вещества к бесконечно большому количеству этой смеси (настолько большому, что прибавление 1 моля вещества не изменяет состава).

Молярные объемы веществ — всегда положительные, но парциально-молярные не обязательно. Например, при добавлении 1 моля MgSO<sub>4</sub> к большому объему воды общий объем системы уменьшается на 1,4 см<sup>3</sup> (как уменьшается объем системы полимер — растворитель при набухании полимеров (явление контракции)). Согласно определению парциально-молярного объема это означает, что  $\bar{V}$  MgSO<sub>4</sub> в чистой воде равен –1,4 см<sup>3</sup>/моль. Сжатие происходит потому, что растворенные ионы разрушают достаточно рыхлую структуру воды, заставляя ее сжиматься.

Другими словами, химический потенциал компонента, как парциально-молярная энергия Гиббса, численно равен увеличению энергии Гиббса при добавлении в бесконечно большую систему (настолько большую, что прибавление 1 моля вещества не изменяет ее состав)

1 моля компонента. Следовательно, для чистого вещества химический потенциал равен его молярной энергии Гиббса,  $\mu = G_m$ . А раз так, то в согласии с уравнением (2.41) для идеального газа можно записать:

$$G_m = \mu = \mu^0 + RT \ln P. \quad (3.6)$$

Аналогично для реального газа выражение (3.6) имеет вид

$$\mu = \mu^0 + RT \ln f \quad (3.7)$$

Здесь  $\mu^0$  — стандартный химический потенциал,  $f$  — летучесть вещества.

Понятие химического потенциала очень важно для химии. Его вычисление позволяет установить направление самопроизвольного протекания реакций или физико-химических процессов в системе. Действительно, все указанные процессы протекают в сторону уменьшения химического потенциала до тех пор, пока химический потенциал каждого компонента, в каждой точке системы не станет одинаковым (*принцип повсеместного равенства химического потенциала*). Например, если жидкость находится в равновесии со своим паром, то химический потенциал один и тот же во всех точках жидкости и по всему объему пара. Если же химический потенциал пара больше химического потенциала контактирующей с ним жидкости, то будет идти процесс конденсации пара до тех пор, пока химические потенциалы фаз не сравняются:  $\mu_{\text{п}} = \mu_{\text{ж}}$ .

Или другой пример: если сумма химических потенциалов исходных веществ больше, чем сумма химических потенциалов продуктов реакции, то реакция будет протекать в сторону продуктов до тех пор, пока их химические потенциалы не сравняются, и наоборот, если преобладают химические потенциалы продуктов, то реакция идет в сторону исходных веществ. При равновесии:

$$\sum a_i \mu_i (\text{исх. в-в}) = \sum b_j \mu_j (\text{про-в}).$$

Следует помнить, что мы рассматриваем вопросы термодинамической возможности протекания процессов, но ничего не говорим об их скорости. Понятно, что испарение или конденсация до установления равенства химических потенциалов фаз протекают быстро. Но из того факта, что при нормальных условиях химический потенциал алмаза больше, чем графита, вовсе не следует, что наши бриллиантовые «фамильные драгоценности» в скором времени превратятся в углерод. В твердых веществах термодинамическая нестабильность может быть кинетически «заморожена».

### 3.2. Условия фазового равновесия

Прежде чем сформулировать условия равновесия в открытых системах, ознакомимся с основными понятиями и определениями.

**Фаза** — совокупность гомогенных частей системы, одинаковых по химическим и термодинамическим свойствам и отделенных от других частей системы поверхностями раздела фаз.

**Компонент** — индивидуальное вещество, составляющее систему, которое может быть выделено из системы и существовать самостоятельно.

Например, при растворении поваренной соли NaCl в воде происходит ее диссоциация на ионы Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>. Может показаться, что в системе присутствует три компонента: H<sub>2</sub>O, Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>. Но это не так — выделить из системы мы сможем только воду и соль, но не ионы порознь, т.е.  $K = 2$ . **Число независимых компонентов  $K$**  — наименьшее число компонентов системы, с помощью которых можно выразить состав любой фазы системы. Если между компонентами системы не происходит химических реакций, то число компонентов обычно равно числу веществ, составляющих систему. В случае же химических взаимодействий в системе число независимых компонентов равно числу компонентов, образующих систему, за вычетом числа уравнений, связывающих их концентрации. Например, при термическом разложении CaCO<sub>3</sub>: CaCO<sub>3</sub> ⇌ CaO + CO<sub>2</sub> в состоянии равновесия в системе присутствует три компонента (CaCO<sub>3</sub>, CaO, CO<sub>2</sub>), но независимых компонентов только два:  $K = 2$ , так как концентрации (активности —  $a$ ) веществ связаны между собой уравнением

$$K_a = \frac{a_{\text{CaO}} \cdot a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}},$$

где  $K_a$  — константа равновесия, выраженная через активности. Другими словами, для задания состава системы достаточно знать активности только двух компонентов — активность третьего можно вычислить из приведенного уравнения.

**Число степеней свободы  $f$**  — число параметров (внешних или внутренних) —  $P$ ,  $T$ ,  $C_i$  и т. п., которые можно произвольно изменять, не меняя числа и вида фаз системы. Если  $f = 0$ , то систему называют **инвариантной** (безвариантной), если  $f = 1$ , то система — **моновариантная**, при  $f = 2$  — **бивариантная** и т. д.

Гиббс рассмотрел условия фазового равновесия открытой системы, состоящей из  $K$  компонентов и  $\Phi$  фаз:

1) термическое равновесие (равенство температур всех фаз системы):

$$T_1 = T_2 = T_3 = \dots = T_\Phi;$$

2) механическое равновесие (равенство давлений):

$$P_1 = P_2 = P_3 = \dots = P_\Phi;$$



Процесс в прямом направлении называют *испарением* (кипением), а в обратном — *конденсацией*:

Кристаллическая фаза  $\Leftrightarrow$  газообразная фаза.

Процесс, протекающий в прямом направлении, называют *возгонкой* (сублимацией), а в обратном — *конденсацией* (десублимацией).

Для вывода уравнения, связывающего давление  $P$  и температуру  $T$  равновесных фаз, рассмотрим термодинамику фазового равновесия:

$$\alpha \Leftrightarrow \beta,$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — равновесные фазы. При равновесии химические потенциалы фаз равны  $\mu_\alpha = \mu_\beta$ . Изменим давление и температуру системы на бесконечно малые величины  $dP$  и  $dT$  так, чтобы равновесие в системе не нарушилось. Если после изменения параметров равновесие сохранилось, то новые значения химического потенциала равновесных фаз вновь равны друг другу:  $\mu'_\alpha = \mu'_\beta$ .

Если равны значения  $\mu$  и  $\mu'$  равновесных фаз, то равны и их изменения —  $d\mu$ . Для чистых веществ  $\mu = G_m$ , тогда  $d\mu = dG_m = -SdT + VdP$ :

$$d\mu_\alpha = -S_\alpha \cdot dT + V_\alpha \cdot dP; \quad (3.11)$$

$$d\mu_\beta = -S_\beta \cdot dT + V_\beta \cdot dP. \quad (3.12)$$

Приравняв друг к другу уравнения (3.11) и (3.12) и перегруппировав слагаемые, получаем:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_\beta - S_\alpha}{V_\beta - V_\alpha} = \frac{\Delta_{\text{ФП}}S}{\Delta_{\text{ФП}}V}. \quad (3.13)$$

Индекс «ФП» означает, что изменение  $S$  или  $V$  относится к фазовому переходу. Для фазового перехода ( $T$  и  $P = \text{const}$ ) изменение энтропии равно:

$$\Delta_{\text{ФП}}S = \frac{\Delta_{\text{ФП}}H}{T_{\text{ФП}}}.$$

Окончательно имеем уравнение

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{ФП}}H}{T_{\text{ФП}}\Delta_{\text{ФП}}V}. \quad (3.14)$$

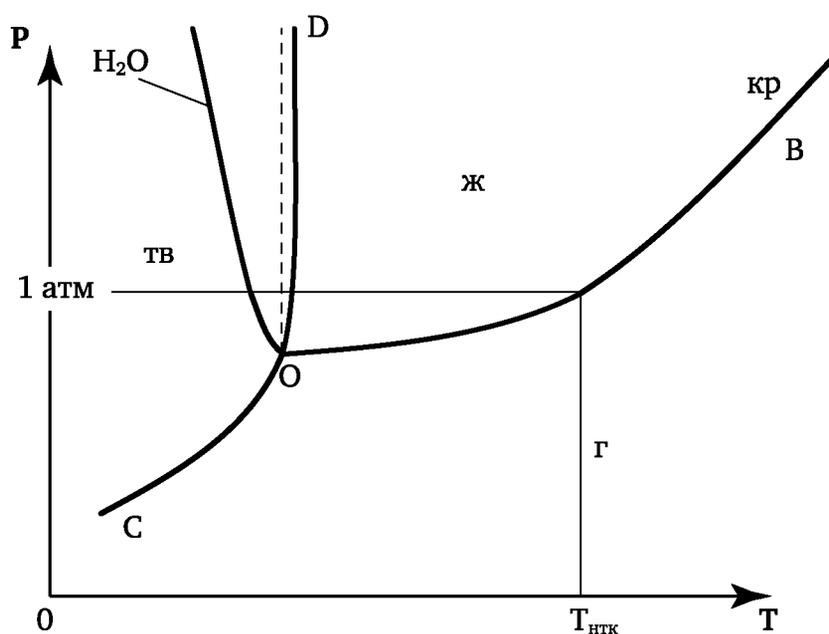
Уравнения (3.13) и (3.14) связывают температуру и давление равновесных фаз, они носят имя Э. П. Б. Клапейрона (*уравнение Клапейрона*).

### 3.4. Диаграммы фазового равновесия однокомпонентных систем

Теории, количественно описывающей состояние конденсированных фаз, в настоящее время не существует. По этой причине связь давления и температуры в фазах однокомпонентной системы при фазовых равновесиях устанавливают экспериментально и полученные опытные данные располагают в координатах  $P = f(T)$ . График такой зависимости для всех фазовых равновесий индивидуального вещества называют **диаграммой фазового равновесия однокомпонентной системы**. На рис. 3.1 в качестве примера приведена такая диаграмма.

Здравый смысл (наш повседневный опыт) подсказывает, что при достаточно высоких давлениях и низких температурах стабильной фазой веществ является кристаллическое состояние. Кристаллические вещества чаще всего находятся в твердом агрегатном состоянии (кроме жидких кристаллов), поэтому на диаграммах вместо термина «кристаллическая фаза» обычно указывают: «твердая фаза».

При достаточно высоких температурах и низких давлениях стабильной фазой вещества является газообразная фаза: на диаграммах указывают: «газ». В промежуточных значениях  $P$  и  $T$  между рассмотренными фазами вещества находится в аморфном состоянии. Аморфные вещества обычно — жидкости (исключение составляют полимеры в стеклообразном или высокоэластическом состояниях — они твердые, но аморфные), поэтому на диаграммах пишут «жидкость». В дальнейшем сокращенно будем обозначать фазовые равновесия так:  $тв \leftrightarrow ж \leftrightarrow г$  и т. д.



**Рис. 3.1. Диаграмма фазового равновесия однокомпонентной системы:**  
О — тройная точка; кр — критическая точка,  $T_{нтк}$  — температура кипения жидкости при нормальном давлении (1 атм)

Существуют давления и температуры, при которых в равновесии одновременно находятся две фазы, эти значения  $P$  и  $T$  определяет уравнение Клапейрона (3.14). Проанализируем фазовые равновесия однокомпонентных систем, используя уравнение (3.14).

**Равновесие твердое тело  $\Leftrightarrow$  жидкость (кристаллы  $\Leftrightarrow$  аморфная фаза).** Для плавления (процесс в прямом направлении) уравнение Клапейрона следует записать так:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{пл}}H}{T_{\text{пл}}\Delta_{\text{пл}}V}. \quad (3.15)$$

Здесь  $\Delta_{\text{пл}}V = V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}}$  — изменение объема системы при плавлении 1 моля твердого вещества (разность молярных объемов вещества в жидком и твердом состояниях). Величина  $\Delta_{\text{пл}}V$  мала (ее порядок —  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль), поэтому производная  $\frac{dP}{dT}$  велика, а это означает, что тангенс угла наклона касательных к кривой фазового равновесия тв  $\Leftrightarrow$  ж в каждой ее точке очень велик ( $\text{tg}\alpha \rightarrow \infty$ ), а следовательно, и сама кривая практически вертикально направлена вверх. Это видно из рис.3.1 (линия  $OD$ ). Для всех веществ, кроме воды (алмазоподобных структур),  $\Delta_{\text{пл}}V = V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}} > 0$ ,  $\Delta_{\text{пл}}H > 0$  (для плавления энергию следует подводить к телу),  $T > 0$  (в кельвинах), тогда  $\frac{dP}{dT} > 0$  и наклон линии фазового равновесия положительный.

Одним из исключений является вода, для нее  $\Delta_{\text{пл}}V_{\text{л}} = V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}} < 0$ : замерзающая в лед вода разрывает стеклянную бутылку ( $V_{\text{тв}} > V_{\text{ж}}$ ), в которую она налита. Лед плавает по поверхности воды (его плотность меньше), благодаря этому факту на Земле стало возможным зарождение и существование жизни: водоемы не промерзают до дна. Следовательно,  $\frac{dP}{dT} < 0$  и для воды наклон линии фазового равновесия тв  $\Leftrightarrow$  ж отрицательный (см. рис. 3.1).

**Равновесие жидкость  $\Leftrightarrow$  газ (аморфная фаза  $\Leftrightarrow$  газообразная фаза).** Для процесса испарения (в прямом направлении) уравнение Клапейрона следует записать так:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{исп}}H}{\Delta_{\text{исп}}V \cdot T}. \quad (3.16)$$

Здесь  $\Delta_{\text{исп}}V = V_{\text{г}} - V_{\text{ж}}$  — изменение объема системы при испарении 1 моля жидкости (разность молярных объемов вещества в газообразном и жидком состояниях). Для испарения  $\Delta_{\text{исп}}V$  велико, следовательно, производная  $\frac{dP}{dT}$  мала. Это означает, что наклон касательных к кривой в каждой ее точке, да и наклон самой кривой фазового равновесия ж  $\Leftrightarrow$  г мал (линия  $OB$  на рис. 3.1). Кривая  $OB$  монотонно возрастает с повышением температуры и заканчивается в так называемой **критической**

**точке.** Критической точке соответствуют критическая температура  $T_{кр}$  и критическое давление  $P_{кр}$ . При  $T_{кр}$  свойства равновесных пара и жидкости одинаковы (например, плотность пара равна плотности жидкости), при дальнейшем повышении температуры жидкость существовать уже не может (система будет находиться в виде так называемого сверхкритического флюида).

Равновесие между жидкостью и паром является динамическим: между ними непрерывно происходит обмен молекулами, причем в единицу времени через единицу поверхности раздела фаз вылетает в пар столько же частиц, сколько их возвращается обратно. Такой пар, находящийся в равновесии с жидкостью (или твердым телом), называют **насыщенным**. Давление насыщенного пара вещества зависит от его природы и температуры и не зависит от давления других газообразных примесей, если они мало растворимы в данной жидкости (или в данном твердом теле). Поэтому, например, давление насыщенного пара вещества практически не зависит от внешнего давления воздуха.

Проинтегрируем уравнение (3.16) применительно к равновесию «жидкость — газ». В этом случае  $V_{г} \gg V_{ж}$ . Действительно, при нормальных условиях объем 1 моля жидкой воды  $V_{ж} \approx 18 \text{ см}^3 = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ , объем одного моля водяного пара  $V_{г} = 22,4 \text{ л} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ , следовательно, вместо  $\Delta_{исп}V$  в формулу (3.16) можно подставлять  $V_{г} = V$ :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{исп}H}{T \cdot V}. \quad (3.17)$$

Предполагаем далее, что пар по своим свойствам близок к идеальному газу. Подставив в уравнение (3.17) выражение для  $V$  из уравнения Клапейрона — Менделеева (1.1) в форме

$$V = \frac{R \cdot T}{P},$$

получаем (для  $n = 1$  моль):

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta_{исп}H \cdot P}{T \cdot RT}, \\ \frac{dP}{dT \cdot P} &= \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{исп}H}{RT^2}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Уравнение (3.18) выражает зависимость давления насыщенного пара от температуры. При кипении жидкости давление насыщенного пара равно внешнему давлению, поэтому это же уравнение передает и зависимость температуры кипения жидкости от внешнего давления.

Из рис. 3.1 следует, что с понижением внешнего давления температура кипения жидкостей снижается. Этим объясняется тот факт, что высоко в горах для приготовления вареного мяса или яиц требуется существенно больше времени, чем на уровне моря (кипение воды происходит при температуре ниже  $100^\circ\text{C}$ ). Вот почему в рационе горских

народов преобладает жареное или печеное мясо, но не вареное. И наоборот, с повышением внешнего давления температура кипения жидкостей возрастает. На этом явлении основана работа скороварки: в ней приготовление пищи происходит при повышенном давлении, когда температура кипения воды превышает 100°C.

Для интегрирования уравнения (3.18) необходимо знание зависимости  $\Delta_{\text{исп}}H = f(T)$ . Известно, что теплота испарения с повышением температуры уменьшается вплоть до нуля при критической температуре. Однако при температурах, далеких от критической, в достаточно узком интервале температур, можно считать  $\Delta_{\text{исп}}H$  постоянной. Интегрируя (3.18) в предположении о постоянстве  $\Delta_{\text{исп}}H$ , получаем:

$$\ln P = -\frac{\Delta_{\text{исп}}H}{RT} + \text{const.} \quad (3.19)$$

или

$$\ln P = A - \frac{\Delta_{\text{исп}}H}{RT}. \quad (3.20)$$

Уравнения вида (3.19), (3.20) называют уравнением Клаузиуса — Клапейрона.

Согласно уравнению (3.19) опытные точки по зависимости давления насыщенного пара от температуры или (что одно и то же) — зависимости температуры кипения от внешнего давления в координатах  $\ln P = f(1/T)$  должны группироваться вдоль прямой с тангенсом угла наклона, равным  $B = \text{tg } \alpha = \Delta_{\text{исп}}H/R$  (см. рис. 3.2). Константа  $A$  при этом равна отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат.

Уравнение (3.19) служит теоретической базой для экспериментального определения теплоты испарения жидкостей (как увидим далее — и теплоты сублимации тоже). С этой целью получают экспериментальную зависимость температуры кипения от внешнего давления (откачивая в системе воздух). Полученные данные располагают в координатах  $\ln P$  от  $1/T$ , через опытные точки проводят прямую, вычисляют тангенс угла ее наклона и далее —  $\Delta_{\text{исп}}H$ .

При подобном определении теплоты испарения следует иметь в виду, что константы  $A$  и  $B$ , как и  $\Delta_{\text{исп}}H$ , постоянны лишь в достаточно узком интервале температур.

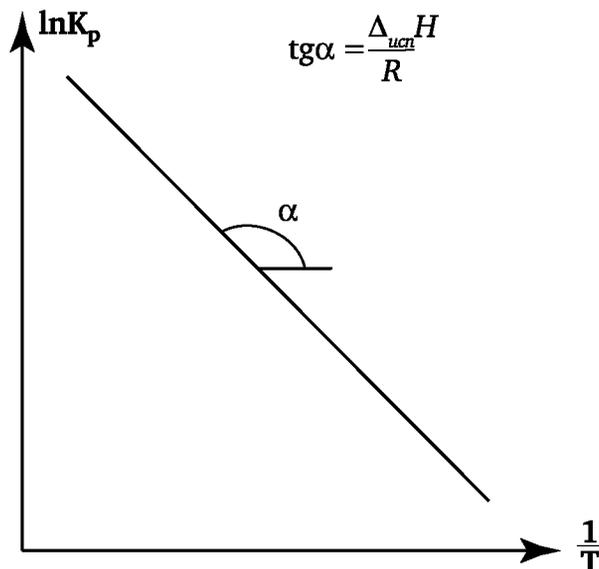
Можно вычислить  $\Delta_{\text{исп}}H$ , зная лишь два значения  $P$  при двух значениях  $T$ . Действительно, интегрируя уравнение (3.18) от  $P_1$  при  $T_1$  до  $P_2$  при  $T_2$  при условии  $\Delta_{\text{исп}}H = \text{const}$ , получаем:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{\text{исп}}H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3.21)$$

или

$$\Delta_{\text{исп}}H = \frac{R \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}. \quad (3.22)$$

Значение  $\Delta_{\text{исп}}H$  в уравнении (3.22) зависит от величины интервала температур и оно тем ближе к истинному, чем уже этот интервал. Однако для такого вычисления  $\Delta_{\text{исп}}H$  требуется весьма точное измерение температуры кипения и давления пара, так как определение теплоты испарения проводят лишь по двум точкам.



**Рис. 3.2. Зависимость давления насыщенного пара от температуры в линейных координатах уравнения Клаузиуса — Клапейрона**

**Равновесие (твердое тело)  $\Leftrightarrow$  газ (кристаллическая фаза  $\Leftrightarrow$  газ).** Для сублимации (процесса в прямом направлении) уравнение Клапейрона записывается так:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{субл}}H}{T \cdot \Delta_{\text{субл}}V}. \quad (3.13)$$

Здесь  $\Delta_{\text{субл}}V = V_{\text{г}} - V_{\text{тв}}$  — разность молярных объемов вещества в газообразном и твердом состояниях. Для испарения  $\Delta_{\text{исп}}V$  велико, а производная  $\frac{dP}{dT}$  мала, т.е. наклон касательных к кривой в каждой ее точке, да и наклон самой кривой фазового равновесия  $\text{кр} \Leftrightarrow \text{г}$  мал (линия  $OC$  на рис. 3.1). Однако линия  $OC$  идет несколько круче линии  $OB$ . Дело в том, что всегда  $\Delta_{\text{субл}}H > \Delta_{\text{исп}}H$ , так как теплота возгонки для чистых веществ равна сумме теплоты испарения и теплоты плавления:

$$\Delta_{\text{субл}}H = \Delta_{\text{исп}}H + \Delta_{\text{пл}}H.$$

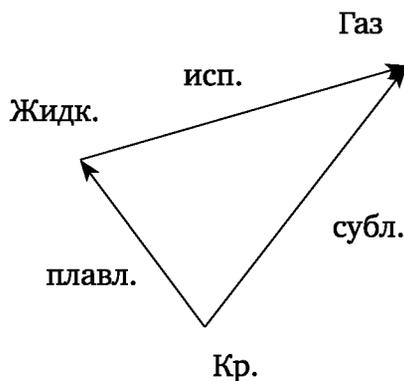


Рис. 3.3. Графическая иллюстрация связи между теплотами фазовых переходов

Это следует из применения закона Гесса к треугольнику энтальпий фазовых переходов (рис. 3.3).

Мольным объемом кристаллов по сравнению с мольным объемом газа можно пренебречь, как и при рассмотрении равновесия ж  $\leftrightarrow$  г:

$$\Delta_{\text{субл}}V = V_{\text{г}} - V_{\text{кр}} \approx V_{\text{г}} = V.$$

Сделав предположения, аналогичные приведенным выше, приходим к уравнению:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{субл}}H}{RT^2}. \quad (3.14)$$

Оно отличается от (3.19) лишь тем, что в него вместо молярной теплоты испарения входит молярная теплота сублимации (возгонки)  $\Delta_{\text{субл}}H$ . Следовательно, и интегрирование его приведет к уравнениям, аналогичным уравнениям Клаузиуса — Клапейрона (3.19), (3.20):

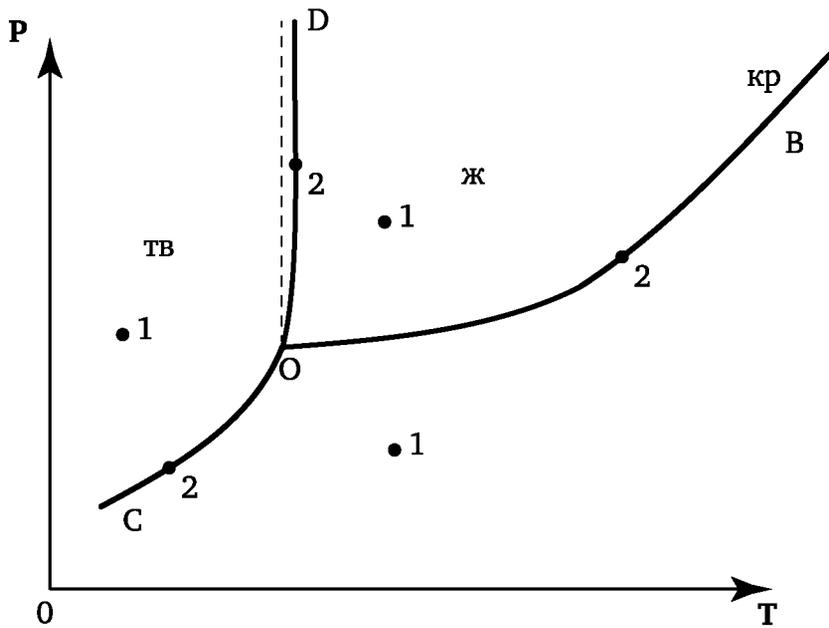
$$\ln P = -\frac{\Delta_{\text{субл}}H}{RT} + \text{const}; \quad (3.25)$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{\text{субл}}H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (3.26)$$

Получив опытную зависимость от температуры давления насыщенного пара над твердой фазой, с помощью уравнений (2.95) и (2.96) графическим методом можно определить теплоты сублимации чистых веществ так, как это было описано выше для равновесия ж  $\leftrightarrow$  г (рис. 3.4).

**Равновесие твердая фаза  $\leftrightarrow$  жидкость  $\leftrightarrow$  газ.** При определенном значении  $P$  и  $T$  (одна точка на диаграмме) твердая, жидкая и газовая фазы могут существовать в равновесии. Геометрически эта точка находится на пересечении всех трех линий фазового равновесия ( $OB$ ,  $OC$  и  $OD$ ). Эту точку называют **тройной точкой**. В таком состоянии системы все три химических потенциала фаз равны друг другу. Важно

заметить, что на положение тройной точки чистого вещества мы влиять не можем. Например, в случае воды она существует при температуре 273, 1600 К и давлении 609 Па. Ни при какой другой комбинации  $P$  и  $T$  три фазы воды не могут сосуществовать. Это свойство позволяет использовать тройную точку при построении температурной шкалы (градусы Цельсия).



**Рис. 3.4. Применение правила фаз Гиббса к диаграмме фазового равновесия однокомпонентной системе**

Применим правило фаз Гиббса к диаграмме фазового равновесия однокомпонентной системы:

$$f = K - \Phi + 2.$$

Вычислим число степеней свободы  $f$  в различных точках диаграммы (рис. 3.3). Система однокомпонентная, следовательно, всегда  $K = 1$ .

Во всех точках 1  $\Phi = 1$  и, следовательно,  $f = 2$ . Это означает, что, не изменяя числа фаз (в этих точках она одна), произвольно (независимо друг от друга) можно изменять два параметра —  $P$  и  $T$ .

В точках 2 число равновесных фаз равно двум, т.е.  $f = 1$ . Следовательно, произвольно можно изменять только один параметр: либо  $P$ , либо  $T$  — изменение второго должно подстраиваться под изменение первого так, чтобы точка оставалась на кривой (число фаз оставалось равным двум).

В тройной точке  $O$   $\Phi = 3$  (все три фазы находятся в равновесии) и  $f = 0$ : следовательно, система инвариантна, т.е. тройная точка существует при строго определенных значениях  $P$  и  $T$ . Если даже незначительно изменится один из параметров, то обязательно исчезнет хотя бы одна из фаз. Так, при понижении температуры закристаллизуется

жидкость, а при повышении давления сконденсируется газ: в любом случае система станет двухфазной.

На рис. 3.5 и 3.6. приведены диаграммы фазового равновесия для воды и диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) — веществ, имеющих большое практическое значение в пищевых производствах.

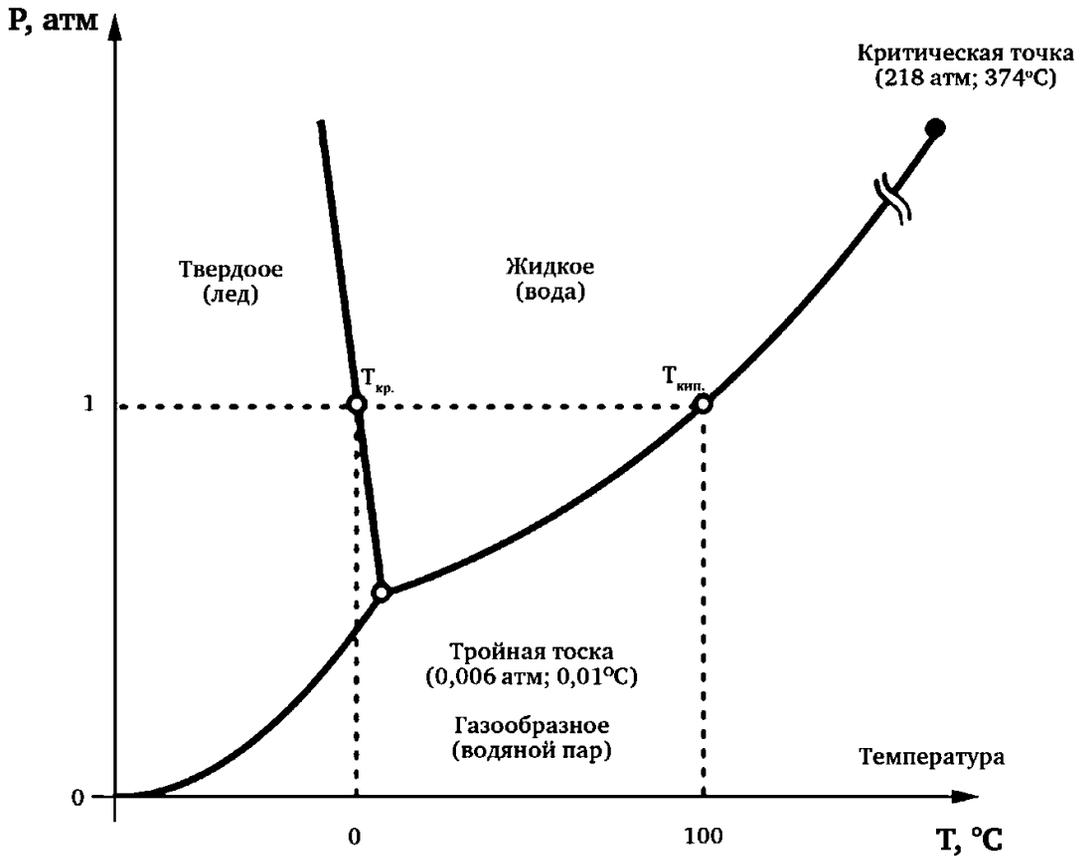


Рис. 3.5. Диаграмма фазового равновесия воды

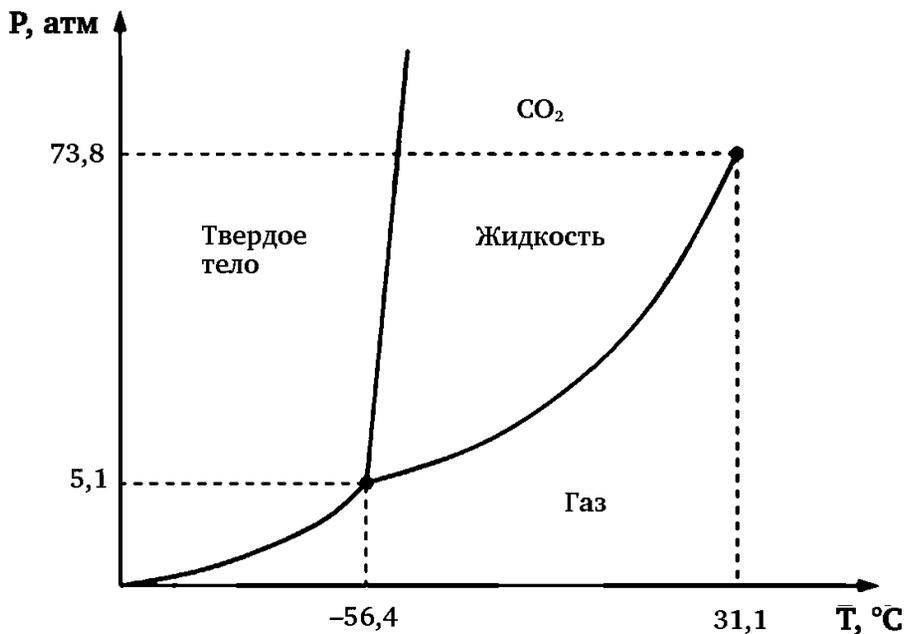


Рис. 3.6. Диаграмма фазового равновесия  $\text{CO}_2$

Следует знать, что в случае воды далеко за пределами диаграммы, при сверхвысоких давлениях, есть несколько переходов между твердыми фазами, где одна форма кристаллической решетки превращается в другую. Некоторые из этих форм льда (они называются лед-II, -III, -V, -VI и -VII, существование льда IV не подтвердилось) имеют высокие температуры плавления. Например, лед VII плавится при  $100^{\circ}\text{C}$ , но существует он при давлениях, превышающих 25 000 атм.

В случае  $\text{CO}_2$  фазовая диаграмма имеет ту особенность, что атмосферное давление приходится на равновесие  $\text{тв} \leftrightarrow \text{г}$ , а это означает, что нагрев твердого диоксида углерода (сухого льда) на открытом воздухе приводит к его сублимации — он, минуя жидкость, превращается в газ. Это свойство сухого льда используют при охлаждении продуктов питания (например, мороженого). Нетрудно представить себе, какие хлопоты имели бы продавцы, если бы при нагревании сухой лед, как и обычный, превращался сначала в жидкость. Чтобы все же получить жидкую угольную кислоту, нужно «плавить» сухой лед при давлениях, превышающих 5,11 атм (давление в тройной точке).

### Контрольные вопросы и задания

1. Что называют химическим потенциалом компонента? С какой целью ввели это понятие?
2. Напишите выражение для химического потенциала жидкости, равновесной с паром.
3. Напишите уравнение правила фаз Гиббса, дайте определение понятиям «компонент», «фаза», «число степеней свободы».
4. Какие параметры обычно принимают независимыми, влияющими на состояние равновесия? Всегда ли их число в уравнении равно двум?
5. Нарисуйте диаграмму фазового равновесия однокомпонентной системы в координатах  $P = f(T)$ , обозначьте фазовые плоскости, напишите уравнение, описывающее линии равновесия на диаграмме.
6. Напишите уравнение Клапейрона применительно к равновесиям  $\text{тв}—\text{ж}$ ,  $\text{тв}—\text{г}$ ,  $\text{ж}—\text{г}$ .
7. Какие фазы и в каком числе находятся в равновесии в тройной точке? Чему равно число степеней свободы в этой точке? Что это означает?
8. Какое состояние вещества называют критическим? Покажите это состояние на диаграмме.
9. Сформулируйте понятия «температура кипения жидкости», «нормальная температура кипения».
10. Может ли вода кипеть при комнатной температуре? Если да, то укажите эту температуру (точку) на диаграмме  $P = f(T)$ .
11. Какую особенность имеет диаграмма  $P = f(T)$  для воды? Объясните ход линии равновесия  $\text{тв}—\text{ж}$ , используя уравнение Клапейрона.
12. Объясните, используя диаграмму  $P = f(T)$  для  $\text{CO}_2$ , процесс сублимации при 1 атм. Что нужно сделать, чтобы получить  $\text{CO}_2$  жидким?

# Глава 4

## УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ

### 4.1. Общая характеристика растворов

**Растворы** — это гомогенные системы, состоящие из двух или более компонентов, состав которых может непрерывно изменяться в пределах взаимной растворимости компонентов. Истинные или молекулярные (ионные) растворы образуются самопроизвольно с уменьшением энергии Гиббса системы. Поэтому растворы — термодинамически устойчивые системы (в отличие от неустойчивых лиофобных коллоидных растворов). В объеме раствора все термодинамические параметры постоянны, на границе двух растворов (гомогенных систем) имеется граница раздела, на которой параметры изменяются скачком. Система, состоящая из нескольких таких гомогенных фаз (например, две несмешивающихся жидкости), называется гетерогенной. В этом случае гомогенную часть системы (один из контактирующих растворов) называют фазой.

Растворы — однородные смеси молекул, атомов или ионов, между компонентами которых возможны химические и физические взаимодействия:

- **сольватация** — взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного вещества
- **ассоциация** — взаимодействие одинаковых молекул (растворителя или растворенного вещества).

Один из компонентов раствора называют **растворителем** (обозначают индексом 1), а другие компоненты — **растворенными веществами**, их обозначают индексами 2, 3 и т. д. Если раствор образован двумя жидкостями, то растворителем считают ту, которой в смеси больше, то же относится и к газовым смесям. Если же раствор получили путем растворения в жидкости твердого вещества или газа, то всегда растворителем является жидкость. Относительное содержание компонентов в растворе называют его концентрацией. Существуют следующие способы выражения концентрации:

1) молярная (мольная) доля  $X_i$  — это отношение  $n_i$  — числа моль  $i$ -го компонента к общему числу моль веществ в растворе  $\sum n_i$ . Для растворителя (первого компонента) мольная доля равна:

$$X_i = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots} = \frac{n_1}{\sum n_i};$$

2) молярная концентрация  $C_i$  (или просто  $C$ ), равна числу моль  $i$ -го вещества в 1 л раствора. Для растворенного второго компонента молярная концентрация выражается так:

$$C_2 = \frac{n_2}{V},$$

где  $n_2$  — число моль вещества, растворенного в объеме раствора  $V$ ;

3) моляльная концентрация (моляльность раствора)  $m_i$  — число моль  $i$ -го вещества, растворенного в 1 кг (1000 г) растворителя. В случае разбавленных водных растворов  $C_i \approx m_i$ .

Растворы бывают твердые, жидкие и газообразные. Считается, что газы всегда смешиваются неограниченно, поэтому газообразные растворы чаще называют газовыми смесями. Однако при высоких давлениях (сотни атмосфер) газы могут расслаиваться, например, при таких условиях аммиак не смешивается с азотом и водородом.

История развития теории растворов — история «борьбы» **физической и химической теорий растворов**. Представители физической теории (Аррениус, Освальд и т. д.) считали, что растворы — это результат теплового движения молекул компонентов. Представители же химической теории (Менделеев, Алексеев и т. д.) предполагали, что между компонентами раствора происходит химическое взаимодействие с образованием малоустойчивых соединений. Лишь в последние годы наметилась тенденция к объединению указанных теорий на основании квантово-механических представлений.

## 4.2. Идеальные растворы

Пусть мы имеем чистую жидкость  $A$ , например,  $n$ -гексан. Равновесное давление пара над жидкостью (когда число молекул, покинувших жидкость, в любой момент времени равно числу молекул, вернувшихся в нее из пара) — **давление насыщенного пара** обозначим  $P_A^0$ . Теперь добавим к жидкости  $A$  другую жидкость —  $B$  (например,  $n$ -гептан). Нетрудно понять, что это приведет к снижению давления пара жидкости  $A$  (речь идет о парциальном давлении компонента). Действительно, после растворения в поверхностном слое жидкости наряду с молекулами  $A$  присутствуют и молекулы  $B$ , и в пар кроме молекул  $A$  (как это было раньше) будут переходить и молекулы  $B$ . Теперь общее давление  $P$  пара над раствором складывается из парциальных давлений компонентов  $A$  и  $B$ :

$$P = P_A + P_B.$$

Чем больше мы добавим к жидкости  $A$  жидкости  $B$ , тем ниже будет  $P_A$  и выше  $P_B$ . иными словами, между парциальным давлением пара компонента (как бы концентрацией в паре) и его концентрацией в жидкости должна быть функциональная зависимость  $P_A = f(X_A)$  и  $P_B = f(X_B)$ .

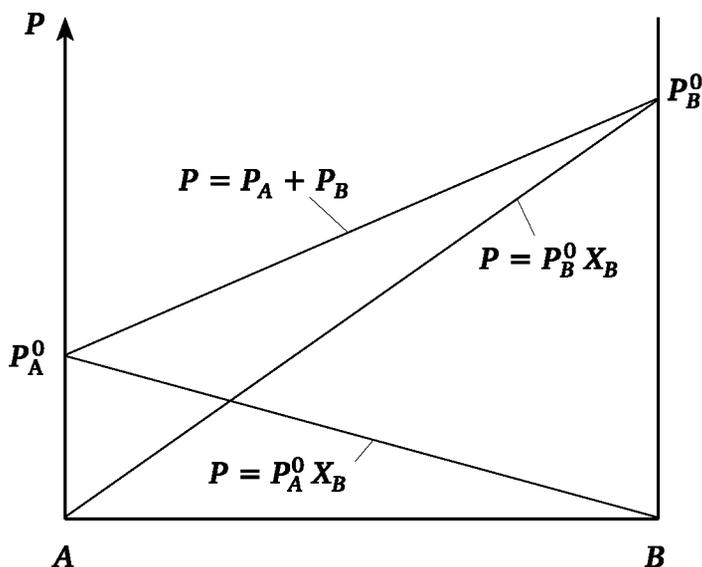


Рис. 4.1. Диаграмма фазового равновесия «жидкий раствор — пар» в случае идеальных (совершенных) растворов

В простейшем случае, для так называемых *идеальных совершенных растворов* эта зависимость линейная:

$$P_A = P_A^0 \cdot x_A, \quad P_B = P_B^0 \cdot x_B, \quad (4.1)$$

где  $P_A^0$  и  $P_B^0$  — давление насыщенного пара чистых компонентов  $A$  и  $B$ ;  $P_A$  и  $P_B$  — парциальные давления компонентов  $A$  и  $B$  в паре над раствором. Если раствор состоит из нескольких компонентов (1, 2, 3 и т. д.), то уравнения (4.1) записывают так:

$$P_1 = P_1^0 X_1 \quad P_2 = P_2^0 X_2 \quad P_3 = P_3^0 X_3 \text{ и т. д.} \quad (4.2)$$

Идеальные растворы образуются тогда, когда энергия взаимодействия между всеми сортами молекул в растворе ( $A-A$ ,  $B-B$ ,  $A-B$ ) одинакова, т.е. когда энергия сольватации равна энергии ассоциации. В этом случае тепловой эффект растворения (энтальпия растворения) равен нулю ( $\Delta_p H = 0$ ) и при смешении компонентов не происходит изменения объема:

$$\Delta_p V = V_{\text{р-ра}} - \sum V_{\text{ком-в}}.$$

Иными словами, если мы смешаем  $50 \text{ см}^3$  одного компонента с  $50 \text{ см}^3$  другого, то в сумме получим ровно  $100 \text{ см}^3$  раствора. Молекулы «не чувствуют» разницы, когда они находятся только среди себе подобных, или среди подобных и «чужих» молекул. Парциальный молярный

объем компонента в идеальном растворе равен его молярному объему  $\bar{V}_i = V_{mi}$ .

Графически уравнения (4.1), (4.2) передают с помощью диаграммы фазового равновесия (рис. 4.1) «жидкий раствор — пар». На оси абсцисс диаграммы откладывают концентрации жидких растворов  $A$  и  $B$  (в молярных долях  $X_A$  или  $X_B$ ), а на оси ординат — давление пара над раствором: парциальные давления компонентов  $P_A$  и  $P_B$  и общее давление  $P = P_A + P_B$ . Если  $X_A = 1$  (чистая жидкость  $A$ ), то  $P = P_A = P_A^0$  — давление насыщенного пара над чистым компонентом  $A$  (отрезок, отсекаемый на левой оси ординат).

Аналогично, при  $X_B = 1$  (чистая жидкость  $B$ )  $P = P_B = P_B^0$  — давление насыщенного пара над чистым компонентом  $B$  (отрезок, отсекаемый на правой оси ординат). При этом компонент, у которого  $P^0$  ниже (компонент  $A$  на рис. 4.1) называют *низколетучим*, а компонент, у которого  $P^0$  выше, — *высоколетучим* ( $B$  на рис. 4.1).

Идеальные растворы, для которых уравнения (4.1) выполняются во всей области концентраций, называют *идеальными совершенными растворами*. Близки по своим свойствам к таким идеальным растворам смеси гомологов (например, смеси гептана и октана, бензола и толуола), смеси изомеров (смесь  $n$ -гептена и изо-гептена), смеси изотопных молекул (смесь дейтериевой и обычной протиевой воды) и т. п. Именно для идеальных совершенных растворов характерна диаграмма, приведенная на рис. 4.1.

Если в летучей жидкости (1) растворить нелетучее вещество (2) (например, сахарозу в воде), то в газовой фазе над раствором будет присутствовать только пар летучей жидкости ( $P_2 = 0$ ). В этом случае при растворении общее давление  $P = P_1$  пара над раствором понизится на величину

$$P_1^0 - P_1 = P_1^0 - P_1^0 \cdot X_1.$$

Учитывая, что для бинарного раствора (состоящего из двух компонентов):

$$X_1 = 1 - X_2$$

окончательно имеем:

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = X_2. \quad (4.3)$$

В 1886 г. Ф. М. Рауль (F.M. Raoult) опытным путем установил закон (*закон Рауля*): «Относительное понижение давления насыщенного пара над жидким раствором равно молярной доле растворенного вещества». Нетрудно увидеть, что уравнение (4.3) — математическое выражение закона Рауля, а поскольку оно получено из выражения (4.1), то законом Рауля считают и уравнения (4.1, 4.2). Идеальными же называют *растворы, подчиняющиеся закону Рауля*.

### 4.3. Химический потенциал жидкостей

Ранее (см. (3.3) и (3.5)) было выведено понятие химического потенциала  $\mu$  газа (идеального или реального). Теперь получим выражение для  $\mu$  жидкостей (конденсированных фаз). Для этого рассмотрим систему, в которой жидкость находится в равновесии с паром. Поскольку химический потенциал во всей системе один и тот же, то  $\mu$  (ж) =  $\mu$  (г). Это означает, что химический потенциал жидкости можно выразить через химический потенциал пара, т.е. через давление пара (как обычно, мы предполагаем, что пар ведет себя как идеальный газ):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i.$$

Здесь  $\mu_i^0$  — стандартный химический потенциал пара (при  $P = 1$  атм). Тогда, химический потенциал чистой жидкости (в системе имеется только один компонент  $A$ ), будет равен:

$$\mu_i^0(\text{ж}) = \mu_A^0 + RT \ln P_A^0,$$

где  $P_A^0$  — давление насыщенного пара над чистой жидкостью (звездочка использована для обозначения чистого компонента). Если система многокомпонентная, то химический потенциал каждого компонента в жидкости равен его химическому потенциалу в паре (иначе не было бы равновесия). Если обозначить парциальное давление компонента  $A$  в паре как  $P_A$ , то для химического потенциала  $A$  можно записать:

$$\mu_A(\text{ж}) = \mu_A(n) = \mu_A^0 + RT \cdot \ln(P_A).$$

Если скомбинировать два последних уравнения так, чтобы исключить  $\mu_A^0$ , то можно получить уравнение:

$$\mu_A(\text{ж}) = \mu_A^*(\text{ж}) + RT \cdot \ln(P_A/P_A^0). \quad (4.4)$$

Это уравнение выражает химический потенциал  $\mu_A$  компонента  $A$  в жидком растворе через химический потенциал чистой жидкости  $\mu_A^*$  и давление пара над раствором и чистой жидкостью.

Для идеального раствора  $P_A/P_A^0$ . Тогда окончательное выражение для химического потенциала компонента  $A$  в идеальном жидком растворе имеет вид

$$\mu_A(\text{ж}) = \mu_A^*(\text{ж}) + RT \cdot \ln X_A. \quad (4.5)$$

В случае реальных растворов выражение (4.5) обычно записывают в форме

$$\mu_A(\text{ж}) = \mu_A^*(\text{ж}) + RT \cdot \ln a_A. \quad (4.6)$$

Здесь  $a_A$  — **активность** вещества  $A$  в жидком растворе — эффективная (исправленная) концентрация, подстановка которой в уравнение (4.5)

делает его справедливым для любых растворов. Активность связана с молярной долей компонента уравнением

$$a_A = \gamma_A \cdot X_A \quad (4.7)$$

Здесь  $\gamma_A$  — коэффициент активности компонента  $A$ , в справочниках его значение можно найти практически для любых растворов при любых концентрациях. Известны также методы расчета  $\gamma$ .

#### 4.4. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля. Предельно разбавленные растворы. Закон Генри

При образовании реальных растворов наблюдаются отклонения от закона Рауля: зависимость между парциальными давлениями компонентов и их содержанием в жидкости нелинейная, а процесс смешения сопровождается тепловым эффектом и изменением объема системы. Различают два случая.

1. Силы взаимодействия между разноименными молекулами ( $A-B$ ) меньше сил взаимодействия между одноименными молекулами ( $A-A$  и  $B-B$ ) — энергия сольватации меньше энергии ассоциации. В этом случае при смешении компонентов *энергия поглощается*, т.е. тепловой эффект растворения  $\Delta_p H > 0$ . Образование подобных растворов сопровождается их разрыхлением:

$$\Delta_p V = V_{p-ра} - \sum V_{ком-в} > 0$$

(объем раствора получается больше, чем сумма объемов компонентов порознь), при этом облегчается переход молекул в пар. Следовательно, давление над полученными растворами больше, чем если бы они были идеальными (рис. 4.2). В таких случаях говорят о **положительных отклонениях от закона Рауля**.

Положительные отклонения наблюдаются в системах ацетон-бензол, ацетон-сероуглерод и т. п.

2. Силы взаимодействия между разноименными молекулами ( $A-B$ ) преобладают над силами взаимодействия между одноименными молекулами ( $A-A$  и  $B-B$ ) — энергия сольватации больше энергии ассоциации. В этом случае при смешении компонентов *энергия выделяется*, т.е. тепловой эффект растворения  $\Delta_p H < 0$ . Образование подобных растворов сопровождается их сжатием:  $\Delta_p V = V_{p-ра} - \sum V_{ком-в} < 0$  (объем раствора получается меньше, чем сумма объемов компонентов). Из таких сжатых растворов молекулам труднее перейти в пар, чем из идеальных. Следовательно, давление (общее и парциальные компонентов) над растворами меньше, чем, если бы они были идеальными (рис. 4.3). В таких случаях говорят об **отрицательных отклонениях от закона Рауля**. Примером системы с отрицательными отклонениями может служить система «вода — этанол». Действительно, при смешении 50 см<sup>3</sup> воды

с 50 см<sup>3</sup> этанола в сумме получается не 100 см<sup>3</sup> раствора, а лишь ~97 см<sup>3</sup>, при этом раствор нагревается за счет выделяющейся в форме теплоты энергии ( $\Delta_r H < 0$ ). Другими примерами подобных систем являются: «ацетон — хлороформ», «вода — изопропанол» и т. п.

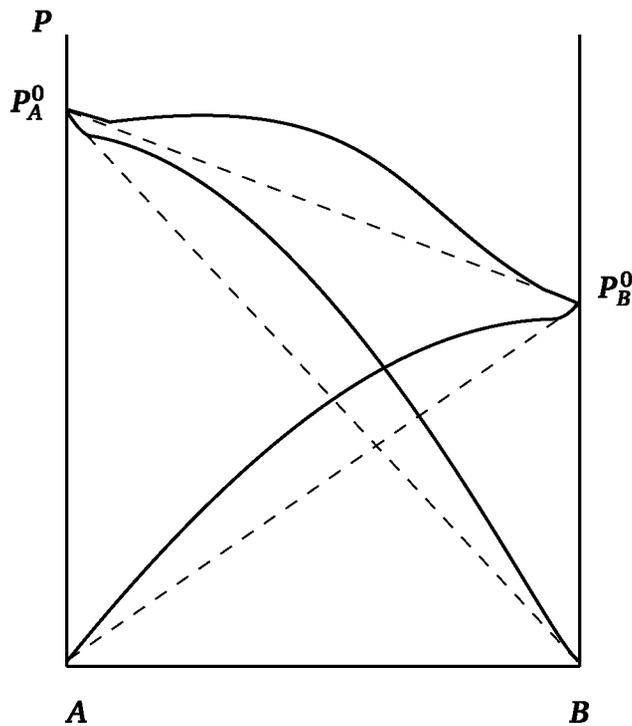


Рис. 4.2. Положительные отклонения от закона Рауля: штриховой линией показаны прямые, соответствующие закону Рауля

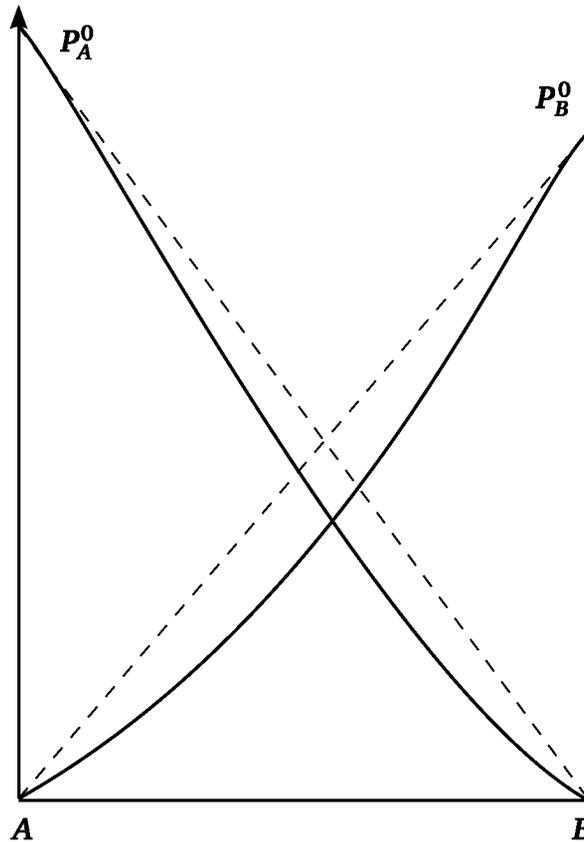
Смеси непохожих веществ могут сильно отклоняться от закона Рауля, но даже они следуют этому закону, когда в системе содержание одного из компонентов в десятки раз больше, чем другого. Другими словами, всегда можно выделить область концентраций ( $X_1 \approx 1$ ), в которой для *растворителя* будет выполняться закон Рауля: линии парциального и общего давления сольются с прямыми, соответствующими закону Рауля. Это очевидно из рис. 4.4: на нем указанные области помечены буквой R. При столь малых концентрациях ( $X \approx 1$ ) неидеальные растворы ведут себя как идеальные, поэтому их называют *идеальными, предельно разбавленными растворами*.

В таком идеальном растворе парциальное давление пара компонента, присутствующего в небольшом количестве («растворенное вещество»), также линейно зависит от его молярной доли в жидком растворе, но эта прямая линия не сливается с линией, отвечающей закону Рауля. Это означает, что давление пара растворенного вещества подчиняется уравнению вида (4.1), но вместо  $P^0$  в него должна входить некоторая константа  $K$ :

$$P_B = K_B \cdot X_B; \quad (4.8)$$

$$P_A = K_A \cdot X_A, \quad (4.9)$$

где  $X_B$  или  $X_A$  — мольная доля растворенного вещества, а  $K_B$  или  $K_A$  — константа Генри вещества  $B$  или  $A$  (с размерностью давления). Уравнения (4.8) и (4.9) называют **законом Генри**. Области Генри на рис. 4.4 отмечены буквой  $H$ .



**Рис. 4.3. Отрицательные отклонения от закона Рауля: штриховой линией показаны прямые, соответствующие закону Рауля**

Свое название выражения (4.8) и (4.9) получили потому, что аналогичное им по форме уравнение, описывающее растворимость газов в жидкости в зависимости от внешнего давления, впервые получил Дж. Генри. Он, в частности, установил, что растворимость газов с ростом температуры обычно уменьшается (константа Генри при этом увеличивается). В табл. 4.1 приведены значения констант Генри некоторых газов в воде и бензоле.

*Таблица 4.1*

*Константы Генри некоторых газов при 298 К*

Газы	Вода	Бензол
H <sub>2</sub>	5,34·10 <sup>7</sup>	2,75·10 <sup>6</sup>
N <sub>2</sub>	6,51·10 <sup>7</sup>	1,79·10 <sup>6</sup>
O <sub>2</sub>	3,30·10 <sup>7</sup>	—
CO <sub>2</sub>	1,25·10 <sup>6</sup>	8,57·10 <sup>4</sup>
CH <sub>4</sub>	3,14·10 <sup>5</sup>	4,27·10 <sup>5</sup>

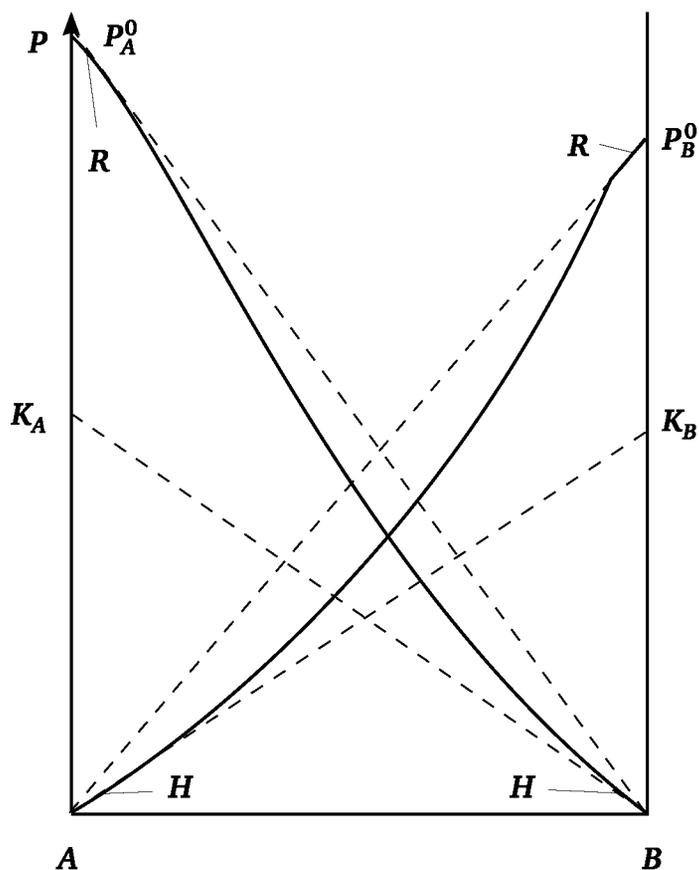


Рис. 4.4. Области выполнения законов Рауля (R) и Генри (H) на диаграмме фазового равновесия «жидкий раствор — пар»

Растворы газов в жидкостях в большей степени зависят от природы газа и растворителя, температуры и давления. Если газ и растворитель между собой химически не взаимодействуют, то концентрация газа в растворе невелика. Например, при нормальных условиях в 1 л воды растворяется 875 г аммиака, вступающего в химическое взаимодействие с  $\text{H}_2\text{O}$ , и только 0,002 г водорода. Также плохо растворяется в воде кислород, а азот — в два раза хуже, чем кислород. Поэтому воздух, растворенный в воде, более богат кислородом, чем воздух атмосферы. Благодаря этому факту возможна жизнь рыб и других водных организмов в воде.

Из табл. 4.1 следует, что при 298 К в воде лучше всего растворяется метан (у него меньше всего значение константы Генри), а в бензоле — диоксид углерода. Таким образом, в случае идеальных предельно разбавленных растворов для растворителя (компонента, которого в растворе больше) выполняется закон Рауля, а для растворенного вещества — закон Генри.

Как уже отмечалось, закон Генри справедлив только для разбавленных растворов и низких давлений. Для смеси газов растворимость каждого из них пропорциональна его парциальному давлению. Газы, вступающие во взаимодействие с растворителем (например,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$  с водой), закону Генри не подчиняются. Их растворимость

также растет с повышением давления, но описывается более сложной функцией.

Понижение давления газа над раствором ведет к уменьшению его растворимости и выделению из жидкости в виде пузырьков. Примерами могут служить различные газированные напитки (фруктовые воды, шампанское), в которых при большом давлении растворен диоксид углерода. При открывании бутылки давление над жидкостью резко снижается и растворенный избыточный  $\text{CO}_2$  интенсивно выделяется.

Изменением растворимости газов при резком снижении внешнего давления объясняется кессонная болезнь. На больших глубинах водолаз дышит воздухом, находящимся под большим давлением, обеспечивающим, согласно закону Генри, повышенную растворимость газов в крови. При быстром подъеме водолаза, сопровождающемся резким уменьшением давления, газы, растворенные в крови, начинают бурно выделяться. Пузырьки газа закупоривают кровеносные сосуды, что и является причиной кессонной болезни.

Растворение газов почти всегда происходит с выделением теплоты. С повышением температуры равновесие смещается в сторону эндотермического процесса, и растворимость газов уменьшается. С понижением температуры растворимость газов увеличивается. Длительным кипячением можно почти полностью удалить растворенные газы из жидкости. Насыщение жидкостей газом напротив, целесообразно проводить при низких температурах.

Растворимость газов уменьшается при наличии в растворе третьего компонента. Так, в растворах электролитов газы растворяются значительно хуже, чем в чистой воде. Уменьшают растворимость газов в воде и многие электролиты.

Растворимость газов в водных растворах электролитов определяется по эмпирическому уравнению, введенному великим русским физиологом И. М. Сеченовым:

$$\lg(S^0 / S) = k \cdot C,$$

где  $S^0$  — растворимость газа в воде;  $S$  — растворимость газа в растворе электролита;  $C$  — концентрация электролита;  $k$  — эмпирическая константа.

#### **4.5. Диаграммы фазового равновесия жидкий раствор ↔ пар. Первый закон Коновалова**

Рассмотрим равновесие в системе «идеальный жидкий раствор — пар». Пусть жидкость содержит  $X_A$  компонента  $A$  (молярная его доля) и  $X_B$  компонента  $B$ , тогда в согласии с законом Рауля парциальные давления пара обоих компонентов подчиняются соотношениям

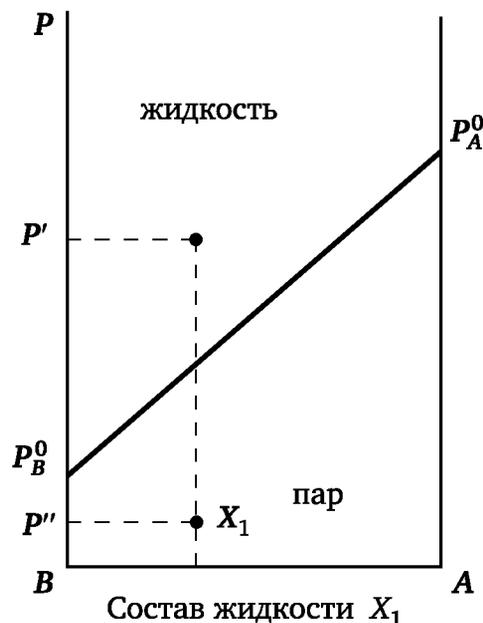
$$P_A = P_A^0 X_A, \quad P_B = P_B^0 X_B$$

где  $P_A^0$  и  $P_B^0$  — давление насыщенного пара чистых компонентов при данной температуре. Общее давление пара над жидким раствором складывается из парциальных давлений компонентов (закон Дальтона):

$$P = P_A + P_B = P_A^0 \cdot X_A + P_B^0 \cdot X_B = P_B^0 + (P_A^0 - P_B^0) \cdot X_A \quad (4.10)$$

Таким образом, мы получили уравнение, связывающее общее давление пара над раствором  $P$  с составом жидкости  $X_A$ . Оно показывает, что  $P$  при некоторой фиксированной температуре изменяется *линейно* с изменением  $X_A$ , причем  $P$  равно  $P_B^0$ , когда в смеси отсутствует  $A$ , и  $P_A^0$ , когда нет компонента  $B$ .

Это видно из рис. 4.5, на котором уравнение (4.10) приведено в виде графика, он является также и фазовой диаграммой. Действительно, две фазы — жидкость и пар находятся в равновесии при различных составах жидкой смеси. Если на жидкость некоторого состава  $X_1$  действует давление  $P'$ , которое больше общего давления пара, то весь образец сконденсируется в жидкость. Все точки выше линии давления пара соответствуют ситуации, когда устойчивой фазой является жидкость, поэтому вся эта область отмечена как «жидкость». Ниже линии давления пара, т.е. при пониженных давлениях, стабильной фазой является пар. Действительно, если на жидкую смесь состава  $X_1$  действует низкое давление  $P''$  (меньше равновесного), то вся взятая жидкость испарится. Иными словами, точки области, лежащей ниже линии давления пара, соответствуют фазе пара, они отмечены как «пар».



**Рис. 4.5. Зависимость общего давления пара над идеальным жидким раствором от состава жидкости**

Жизненный опыт подсказывает нам, что состав пара отличается от состава жидкости, с которой он находится в равновесии. Действи-

тельно, водка или любой другой спиртной напиток, оставленные незакрытыми, «выдохнутся». Это означает, что при их испарении в пар переходит больше спирта, чем воды, т.е. содержание спирта в жидкости со временем будет понижаться, — это и есть процесс «выдыхания». Следовательно, равновесный пар должен быть богаче жидкости легколетучим компонентом. Этот факт опытным путем установил Д. П. Коновалов<sup>1</sup> (первый закон Коновалова): «пар по сравнению с равновесной жидкостью обогащен тем компонентом, прибавление которого в систему повышает общее давление пара или понижает температуру кипения» (т.е. легколетучим компонентом).

К закону Коновалова можно прийти и чисто математически. Мы знаем парциальные давления  $P_A$  и  $P_B$ , общее давление пара  $P$ , тогда молярные доли  $A$  и  $B$  в газовой фазе в согласии с законом Дальтона выражаются как

$$Y_A = \frac{P_A}{P} \text{ и } Y_B = \frac{P_B}{P}. \quad (4.11)$$

В то же время закон Рауля связывает парциальные давления с молярными долями  $A$  и  $B$  в жидкой фазе ( $X_A$  и  $X_B$ ). Подстановка выражения для  $P$  из (4.10) в уравнение (4.11) дает:

$$Y_A = \frac{x_A \cdot P_A^0}{P_B^0 + (P_A^0 - P_B^0) \cdot X_A}, \quad Y_B = 1 - Y_A. \quad (4.12)$$

Уравнения (4.12) связывают состав пара ( $Y_A, Y_B$ ) с составом жидкости ( $X_A$ ), они подтверждают закон Коновалова: пар действительно богаче более летучим компонентом (компонентом с бóльшим давлением насыщенного пара  $P^0$ ). Предположим, например, что жидкость содержит равные количества  $A$  и  $B$ , тогда  $X_A = 0,5$ ,  $Y_A = P_A^0 / (P_A^0 + P_B^0)$  и  $Y_B = P_B^0 / (P_A^0 + P_B^0)$ , отсюда следует, что  $Y_A > Y_B$ , если  $P_A^0 > P_B^0$ .

Мы получили уравнение (4.10), связывающее общее давление пара  $P$  с составом жидкости  $X_A$ . Вывели уравнение (4.12), выражающее зависимость состава пара  $Y_A$  через состав жидкости  $X_A$ . Следовательно, объединяя уравнения (4.10) и (4.12), мы можем получить зависимость общего давления от состава пара:

$$P = \frac{P_A^0 \cdot P_B^0}{P_A^0 + (P_B^0 - P_A^0) Y_A}. \quad (4.13)$$

График этой зависимости приведен на рис. 4.6. Он также является фазовой диаграммой, так как определяет области существования равновесных фаз. Объединим теперь обе фазовые диаграммы (см. рис. 4.5,

<sup>1</sup> Коновалов Дмитрий Петрович, российский физико-химик (однофамилец Коновалова Михаила Ивановича — химика-органика, открывшего реакцию Коновалова: нитрование предельных углеводородов).

4.6) в одну. Это сделано на рис. 4.7, где ось абсцисс одновременно передает и состав жидкости, и состав пара. Выше верхней линии диаграммы в системе существует только жидкость, а сама линия отражает зависимость общего давления от состава жидкости (*линия жидкости*). Ниже нижней линии в системе может существовать только пар, а сама кривая передает зависимость общего давления от состава пара  $Y_A$  (*линия пара*). Между указанными линиями в равновесии находятся и пар, и жидкость.

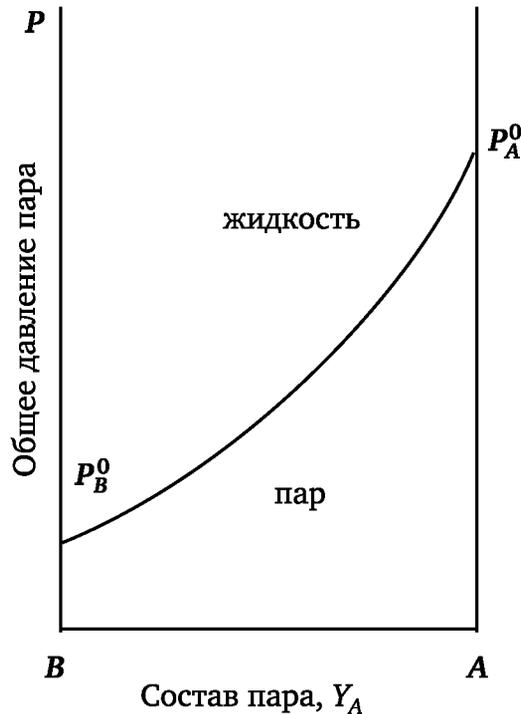


Рис. 4.6. Зависимость давления пара смеси от состава пара

Рассмотрим процессы, происходящие в системе при понижении давления пара. Пусть в начальный момент мы имеем жидкость состава  $X_1$  (см. рис. 4.7). Начнем откачивать пар (стрелки на линии). Система остается жидкой, пока давление не снизится до  $P_1$  — в этой точке жидкость закипит, образующийся пар будет иметь состав  $Y_1$  (пар и жидкость сосуществуют и находятся в равновесии). При дальнейшем понижении давления испаряется все большее количество жидкости. Поскольку в пар переходит больше легколетучего вещества А, чем В, то состав жидкости непрерывно изменяется (он движется по линии жидкости к составу  $X_2$ ). Состав пара при этом также постоянно изменяется вдоль линии пара: с каждым составом жидкости в равновесии находится пар своего состава (он определяется проведением *конноды* — горизонтальной линии — изобары).

Точка пересечения конноды с границей поля жидкости соответствует составу жидкой фазы, а точка пересечения конноды с полем пара — составу пара.

Наконец, когда давление упадет до  $P_2$ , в равновесии будут находиться жидкость состава  $X_2$  (последние ее капли) и пар состава  $Y_2 = X_1$ .

Чтобы убрать оставшиеся следы жидкости, необходимо лишь бесконечно малое уменьшение давления, и тогда вся система перейдет в пар состава  $Y_2 = X_1$ .

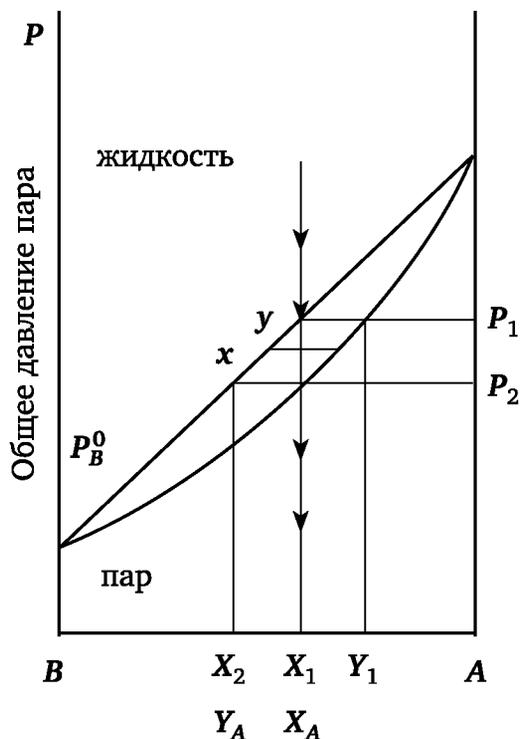


Рис. 4.7. Диаграмма фазового равновесия «жидкий раствор — пар» в координатах «состав пара — состав жидкости»

Относительное количество пара и жидкости при некотором давлении для данного общего состава можно определить с помощью **правила рычага**, согласно которому относительные количества фаз обратно пропорциональны расстоянию  $x$  и  $y$  от фазовых линий до линии общего состава. Например, когда давление в системе понизится до значения, соответствующего конноде  $x$ — $y$  (см. рис. 4.7), количества жидкости  $n_{ж}$  и пара  $n_{п}$  (выраженные в молях) соотносятся как

$$n_{п} / n_{ж} = y / x. \quad (4.14)$$

Таким образом, при рассмотренном давлении пар и жидкость находятся в почти равных количествах ( $x \approx y$ ). При  $P_1$  фактически нет пара, так как  $x \approx 0$  (первые его пузырьки), а при  $P_2$  фактически нет жидкости, так как  $y \approx 0$  (последние капельки жидкости).

Рассмотренный процесс постепенного снижения давления при постоянной температуре является одним из путей проведения перегонки (дистилляции). Он используется, например, в производстве растворимого кофе. Однако чаще дистилляцию проводят при постоянном давлении путем изменения (повышения или понижения) температуры. Чтобы обсудить этот процесс, необходима другая фазовая диаграмма в координатах  $T = f(X, Y)$ : температура — состав пара ( $Y$ ), состав жидкости ( $X$ ). Подобная диаграмма приведена на рис. 4.8. Она интерпретиру-

ется так же, как и диаграмма «давление — состав», но есть и некоторые различия. Принципиальное отличие состоит в том, что, поскольку пар устойчив при высоких температурах, эта новая диаграмма «перевернута» по отношению к диаграмме давления: (фаза «пар» теперь вверху, а фаза «жидкость» — внизу). Кроме того, легколетучий компонент (с большим  $P^0$ ) имеет более низкую температуру кипения, поэтому наклон линий противоположен наклону на диаграмме «давление — состав».

Точки  $T_A$  и  $T_B$  на диаграмме (4.8) отвечают температуре кипения чистых компонентов  $A$  и  $B$  при давлении  $P = \text{const}$ . Нижняя кривая (*кривая жидкости*) соответствует составам равновесной жидкости (ниже нее существует лишь жидкость), при температурах, отвечающих точкам на кривой, закипают жидкости. Например, жидкость состава  $X_1$  закипает при температуре  $T_1$ . Верхняя кривая (*кривая пара*) соответствует составам равновесного пара (выше нее существует лишь пар), при температурах, отвечающих точкам на этой кривой, начинается конденсация пара. Например, пар состава  $Y_1$  начинает конденсироваться при температуре  $T_1$  и т. д.

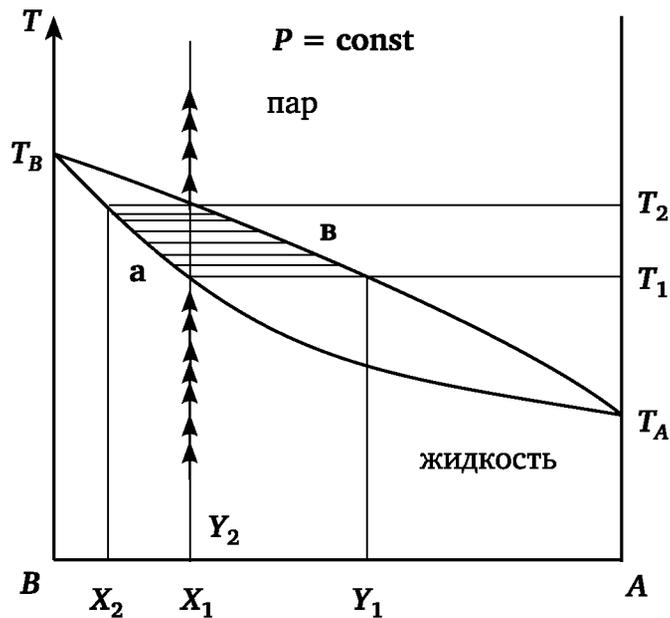


Рис. 4.8. Диаграмма фазового равновесия в координатах «температура — состав жидкости, состав пара»

Рассмотрим процесс нагревания жидкости произвольного состава  $X_1$  (стрелки на линии). При температуре  $T_1$  жидкость закипает, состав образующихся первых пузырьков пара  $Y_1$  (и наоборот, пар состава  $Y_1$  начинает конденсироваться при температуре  $T_1$ , при этом состав образующихся первых капель жидкости —  $X_1$ ). В пар переходит больше легколетучего компонента  $A$ , чем  $B$ , и жидкость при своем испарении обогащается труднолетучим (высококипящим) компонентом  $B$ . Новому составу жидкости отвечает более высокая температура кипения. По этой причине в процессе испарения жидкости повышается ее темпе-

ратура кипения (вдоль кривой жидкости). Каждому составу жидкости соответствует состав равновесного пара — он находится проведением конноды (на данной диаграмме — изотермы), соединяющей кривые жидкости и пара. Таким образом, состав пара в процессе «выкипания» жидкости изменяется вдоль кривого пара.

После испарения всей взятой жидкости состав образовавшегося пара равен составу исходной жидкости  $Y_2 = X_1$ . Последние капли выкипающей жидкости имеют состав  $X_2$  и температура их кипения  $T_2$ .

Соотношение количеств пара и жидкости, находящихся в равновесии при различных температурах, можно определить, воспользовавшись правилом рычага (4.14).

## 4.6. Дистилляция и ректификация жидких смесей

Используя диаграммы фазового равновесия «жидкий раствор — пар», рассмотрим некоторые процессы разделения жидкости на компоненты (рис. 4.9). Если нагреть исходный жидкий раствор состава  $X_1$  до температуры  $T_1$ , то он закипит и образующийся пар будет иметь состав  $Y_1$  (по сравнению с жидкостью он обогащен легколетучим компонентом А, что находится в согласии с первым законом Д.П. Коновалова). Отобрав и сконденсировав этот пар, получим жидкость состава  $X_2 = Y_1$ . Повторный нагрев этой жидкости до ее температуры кипения  $T_2$  приводит к образованию пара состава  $Y_2$  (он еще сильнее обогащен легколетучим компонентом). Конденсация этого пара дает жидкость состава  $X_3 = Y_2$  и т. д.

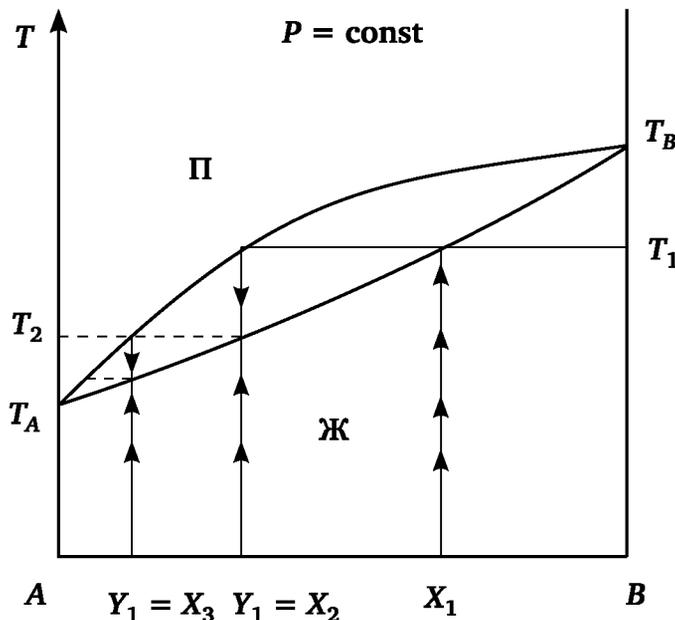


Рис. 4.9. Процесс дробной перегонки на диаграмме фазового равновесия «жидкий раствор — пар»

Осуществив таким путем ряд последовательных процессов испарения жидкости и конденсации пара, можно получить в итоге жидкость,

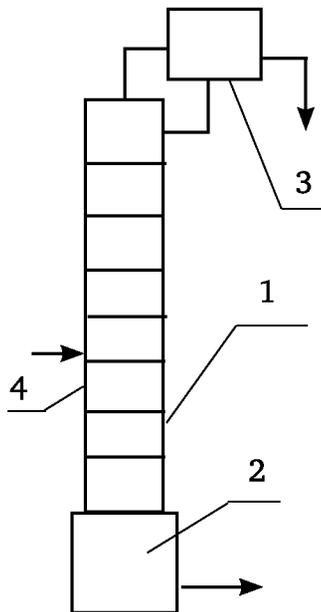
представляющую собой практически чистый легколетучий компонент А.

Аналогично, исходя из паровой фазы, например, состава  $Y_2$ , в результате последовательных процессов конденсации — испарения, можно получить жидкость — практически чистый труднолетучий компонент В.

Именно таким путем в лабораториях иногда разделяют смеси на чистые компоненты, подобный метод разделения получил название дробной перегонки (дистилляции).

Описанные процессы многократного испарения жидкости и конденсации паров происходят в аппаратах — **ректификационных колоннах**. Ректификацию осуществляют периодически или непрерывно при различных давлениях: при атмосферном давлении (чаще всего), под вакуумом — для разделения высококипящих веществ, под давлением выше атмосферного — для разделения смесей, являющихся газообразными при атмосферном давлении.

Схема промышленной ректификационной колонны приведена на рис. 4.10. Колонна имеет цилиндрический корпус, внутри которого установлены тарельчатые или насадочные контактные устройства (для обеспечения контакта пара и жидкости). Схема колпачковой тарелки, широко применяемой в промышленных ректификационных колоннах, изображена на рис. 4.11.



**Рис. 4.10. Схема промышленной ректификационной колонны:**  
1 — колонна; 2 — куб; 3 — дефлегматор; 4 — питающая тарелка

Насадочные колонны заполнены насадкой — тонкостенными керамическими кольцами, высота которых равна диаметру (кольца Рашига). Кольца малых размеров засыпают в колонну навалом. Большие кольца (50 × 50 мм) укладывают правильными рядами, сдвинутыми один относительно другого. Часто применяют спиральные насадки, сделанные из металлических лент или проволоки (спиральки Левина).



Рис. 4.11. Схема колпачковой тарелки

Пар из кипятыльника (куба) 2 поднимается вверх по колонне, жидкость из дефлегматора 3 стекает вниз. На тарелках или насадке они контактируют друг с другом, при этом пар обогащается легколетучим компонентом *A*, а жидкость — труднолетучим компонентом *B* (рис. 4.11). В результате в дефлегматор поступает пар практически чистого компонента *A*, а в куб стекает жидкость — практически чистый компонент *B* (если не образуются так называемые азеотропные смеси).

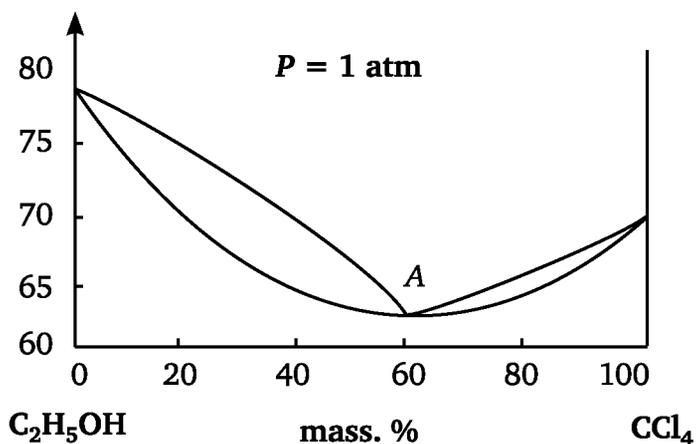


Рис. 4.12. Пример диаграммы фазового равновесия «жидкость — пар» с азеотропом:

*A* — точка азеотропа (точка минимума)

Пар конденсируется в дефлегматоре, охлаждаемом водой, образующаяся жидкость разделяется в делителе на *дистиллят* (продукт) и *флегму*, которая направляется на орошение колонны.

Жидкость, подлежащую разделению, подают на питающую тарелку колонны 4. Продукты ректификации: дистиллят (ректификат) и труднолетучий компонент из куба 2 поступают в сборники продуктов.

В производствах небольшого масштаба используют ректификационные установки периодического действия. В этом случае исходную смесь подают не на питающую тарелку, а загружают в куб колонны.

Ректификация как метод разделения или очистки веществ находит широкое применение в пищевой промышленности. Например, именно путем ректификации различных спиртосодержащих растворов получают пищевой спирт — ректификат. Так, при дистилляции виноградных вин получают коньячные спирты, а при дистилляции пива — спирт, идущий в производство виски.

## 4.7. Азеотропы. Второй закон Коновалова

Кривые жидкости и пара на рис. 4.9 практически симметричны относительно друг друга. Такая диаграмма характерна лишь для растворов, близких по своим свойствам к идеальным (совершенным) растворам, подчиняющимся закону Рауля. При положительных или отрицательных отклонениях от закона Рауля симметричность линий нарушается. При достаточно больших отклонениях от закона Рауля на кривых  $P = f(X, Y)$  или  $T = f(X, Y)$  появляются точки экстремума (максимума или минимума в зависимости от того, положительные или отрицательные отклонения проявляют эти системы).

В точках экстремума кривая жидкости касается кривой пара, т.е. составы равновесных фаз одинаковы. Такие точки называют **азеотропными** (точка А на рис. 4.12), а смеси, соответствующие им, — **азеотропными**. Существование азеотропных точек постулирует второй закон Д. П. Коновалова (1881): *экстремумы на кривых общего давления пара (или температуры) отвечают такому равновесию жидкого раствора и его насыщенного пара, при котором составы обеих фаз одинаковы.*

Примерами азеотропных могут служить смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , которые образует азеотроп при 20 масс. %  $\text{HCl}$  с температурой кипения  $108,6^\circ\text{C}$  или растворы «этанол — вода», дающие азеотроп при составе 95,57 об. % спирта с температурой кипения  $78,15^\circ\text{C}$  (так называемый тангенциальный азеотроп).

При перегонке азеотропная смесь выступает как индивидуальная жидкость, а диаграмма фазового равновесия состоит как бы из двух диаграмм, соединенных вместе. Поскольку при испарении азеотропной смеси образующийся пар имеет тот же состав, что и жидкость, то разделить такую жидкость на компоненты путем перегонки (ректификации) невозможно. Так, при ректификации смесей этанола и четыреххлористого углерода (см. рис. 4.12) в кубе ректификационной колонны в зависимости от состава смеси отгоняется либо  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (смеси слева от А), либо  $\text{CCl}_4$  (смеси справа от А), а в голове колонны — азеотроп. Если же необходимо получить оба чистых компонента, то применяют специальные приемы. Так, для приготовления спирта крепче 95,57% (абсолютного спирта) поступают следующим образом:

1) проводят ректификацию при пониженном давлении. Так, при 100 мм рт. ст. азеотроп имеет состав 99,6% спирта и кипит при  $34,2^\circ$ ;

2) разгоняют тройную смесь с бензолом: сначала при  $64,2^\circ\text{C}$  отгоняется тройная смесь до исчезновения воды, затем при  $68,25^\circ\text{C}$  — смесь спирта и бензола и, наконец, при  $78,3^\circ\text{C}$  — чистый спирт. Вот почему абсолютный спирт обычно имеет привкус и запах бензола;

3) в химических лабораториях для проведения синтезов (например, Гриньяра) необходим абсолютный спирт. Его получают добавлением в спирт-ректификат металлического натрия с последующей отгонкой абсолютного спирта. Можно удалить воду химически, связывая ее цеолитами,  $\text{CuSO}_4$  (безводным) и т. п.

Системы с азеотропами — предельный случай неограниченной растворимости жидкостей, при еще больших отклонениях от закона Рауля жидкости лишь ограниченно растворимы друг в друге.

#### 4.8. Равновесия ограниченно растворимых жидкостей

**Фазовые диаграммы в координатах: температура — состав жидкости.** В предыдущих разделах курса мы рассматривали фазовые равновесия в системах, состоящих из жидкостей, смешивающихся друг с другом в любых соотношениях, например, вода и этанол.

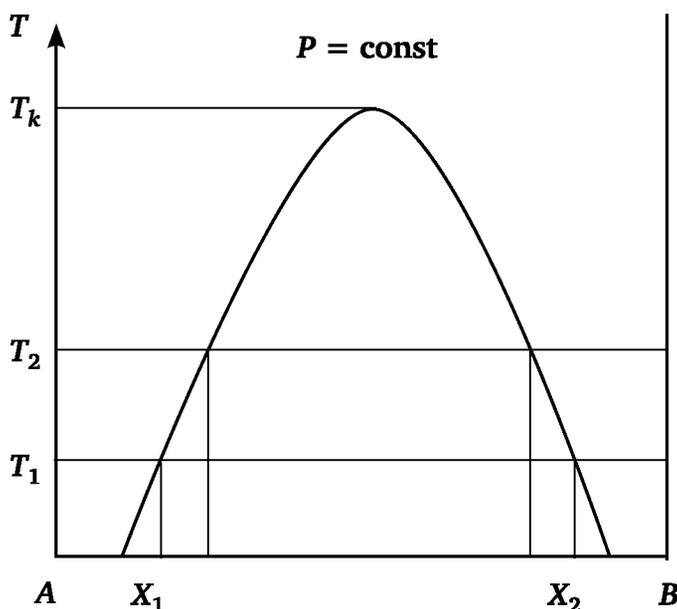


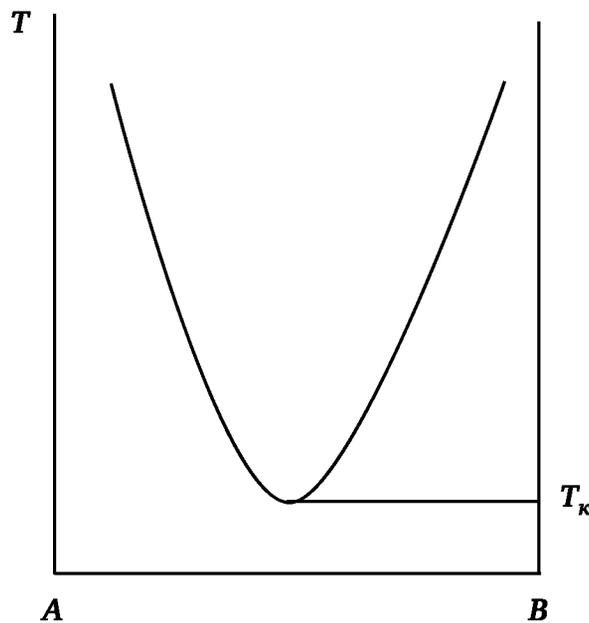
Рис. 4.13. Диаграмма фазового равновесия ограниченно растворимых жидкостей с верхней критической температурой растворения

Теперь перейдем к системам **ограниченно растворимых жидкостей**, образующих гомогенную систему (раствор) лишь в ограниченной области концентраций и температур. Изучение взаимной растворимости обычно проводят с помощью *диаграмм состояния в координатах «температура — состав»* (при  $P = \text{const}$ ). Такие диаграммы позволяют

определять, например, составы пищевых продуктов, не расслаивающиеся при хранении.

Рассмотрим диаграмму состояния (рис. 4.13) в координатах «температура — состав системы н-гексан (A) — нитробензол (B)». При некоторой температуре  $T_1$  к чистому н-гексану добавим немного нитробензола.

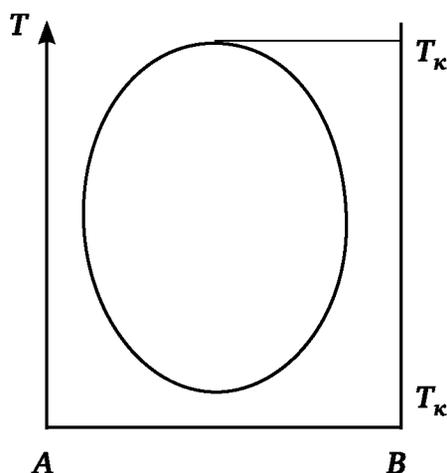
Он полностью растворится, и система останется прозрачной: жидкость состоит из одной фазы — раствора нитробензола в н-гексане. Прильем еще порцию нитробензола и еще и т. д., каждый раз тщательно перемешивая раствор. Поначалу жидкости смешиваются друг с другом, образуя однофазный раствор, но, наконец, при добавлении очередной порции, система достигнет концентрации, когда нитробензол более не растворяется ( $X_1$ ). Дальнейшее прибавление нитробензола вызывает помутнение системы, а при ее отстаивании — появление нового слоя жидкости (следовых его количеств) — нитробензола, насыщенного н-гексаном (состав  $X_2$ ).



**Рис. 4.14. Диаграмма фазового равновесия ограниченно растворимых жидкостей с нижней критической температурой растворения**

Если добавить еще нитробензол, то н-гексан будет переходить из слоя, богатого н-гексаном ( $X_1$ ), в слой, богатый нитробензолом ( $X_2$ ). Это означает, что относительное количество богатой нитробензолом фазы растет за счет другой фазы, т.е. объем первого слоя уменьшается, а второго — увеличивается. Концентрации слоев при этом остаются постоянными ( $X_1$  и  $X_2$ ). Наконец, достигается состояние, где нитробензола так много, что он может действовать как растворитель для всего имеющегося н-гексана, поэтому система снова становится однофазной (после  $X_2$ ). Дальнейшее добавление нитробензола приводит просто к разбавлению раствора: он остается однофазным (причем содержание нитробензола продолжает увеличиваться) до тех пор, пока при беско-

нечном содержании нитробензола система не становится по существу чистым нитробензолом ( $X_B \approx 1$ ).



**Рис. 4.15. Диаграмма фазового равновесия ограниченно растворимых жидкостей с нижней и верхней критическими температурами растворения**

Изменение температуры влияет на концентрации, при которых происходит разделение фаз. В приведенном примере при повышении температуры взаимная растворимость компонентов возрастает. Разделение фаз не происходит, пока в н-гексане не будет более высокая концентрация нитробензола, и для поглощения всего н-гексана нужно меньше нитробензола. Поэтому двухфазная область при  $T_2$  сузится и т. д., это иллюстрируется линиями на рисунке при более высоких температурах.

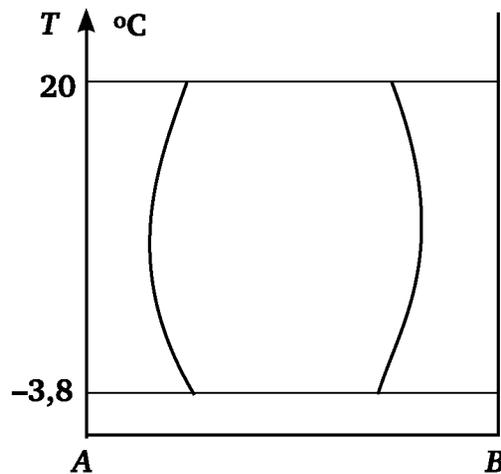
Выше определенной температуры, называемой **верхней критической температурой растворения**  $T_k$ , разделение фаз не происходит — жидкости неограниченно смешиваются при любых концентрациях.

При наличии достаточно полных экспериментальных данных, полученных при разных температурах, можно построить линию, огибающую всю двухфазную область, включая  $T_k$  — **бинодальную кривую** (см. рис. 4.13). Левая половина кривой соответствует составам насыщенных растворов компонента  $B$  в  $A$ , а правая половина — насыщенным растворам компонента  $A$  в  $B$  при различных температурах. Соотношение количеств равновесных фаз при любой температуре и общем составе системы можно определить по правилу рычага.

В некоторых системах наблюдается **нижняя критическая температура растворения**, выше которой жидкости образуют гетерогенную систему (два слоя), а ниже нее они смешиваются в любых пропорциях (рис. 4.14).

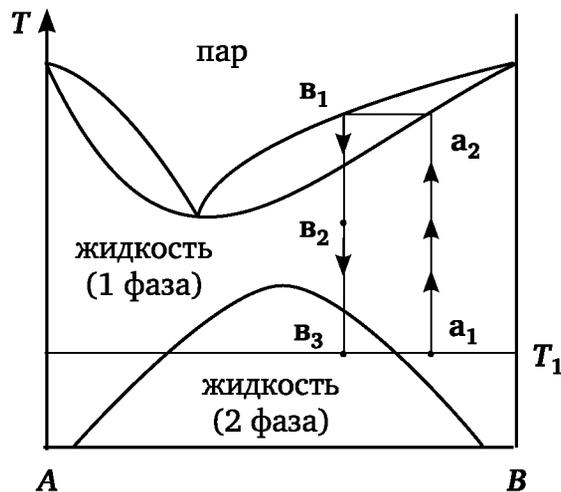
Примером может служить система «вода — триэтиламин». Объясняется такое поведение жидкостей тем, что при низких температурах смешиваемые молекулы образуют слабые комплексы, так что растворимость их увеличивается. При повышенных же температурах комплексы

разрушаются, и молекулы связываются в агрегаты из одинаковых молекул (процесс ассоциации), растворимость жидкостей при этом снижается. Чем выше температура, тем ниже их взаимная растворимость — шире область гетерогенности фаз.



**Рис. 4.16. Диаграмма фазового равновесия ограниченно растворимых жидкостей без критических температур растворения**

Для некоторых систем наблюдаются как верхняя, так и нижняя критические температуры растворения. Наиболее известным примером является система «никотин — вода»; эти жидкости частично смешиваются при температурах между 61 и 210°C (рис. 4.15).



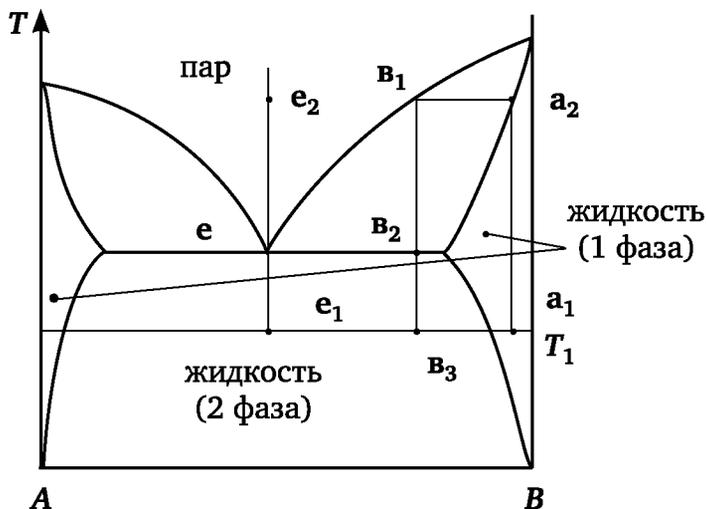
**Рис. 4.17. Диаграмма фазового равновесия «жидкость — пар» в координатах « $T$  — состав жидкости, состав пара ограниченно растворимых жидкостей»**

Существуют системы, которые не имеют ни верхней, ни нижней критической температуры растворения. Примером может служить система «вода — диэтиловый (серный) эфир». При  $-3,8^{\circ}\text{C}$  кристаллизуется насыщенный раствор эфира в воде и при более низких температурах в виде жидкости существует лишь раствор воды в эфире. А при тем-

пературах, превышающих  $20^{\circ}\text{C}$ , не может существовать эфирный слой (2% воды) — он закипает. Диаграмма фазового равновесия для такого случая изображена на рис. 4.16.

**Диаграммы кипения ограниченно растворимых жидкостей.** При кипении однофазной жидкой смеси образуется пар, который в общем случае имеет другой состав (первый закон Коновалова). Отводя и затем конденсируя этот пар, можно получить жидкость, состав которой попадает в двухфазную область. Другими словами, изначально гомогенный раствор перегоняется в виде мутной двухфазной смеси. Объяснить такое поведение позволяет фазовая диаграмма «температура — состав пара — состав жидкости».

Рассмотрим фазовую диаграмму системы, образующей азеотроп, кипящий выше критической температуры растворения (см. рис. 4.17). Нетрудно увидеть, что она представляет собой комбинацию диаграмм, приведенных на рис. 4.12 и 4.13. Перегонка жидкости состава  $a_1$  приводит к пару состава  $v_1$ , который при отборе конденсируется в полностью смешивающийся раствор  $v_2$ . Но при охлаждении этого дистиллята до первоначальной температуры  $T_1$  происходит разделение фаз (точка  $v_3$  попадает в двухфазную область). Это относится к первым каплям дистиллята.



**Рис. 4.18. Диаграмма фазового равновесия «жидкость — пар» в координатах « $T$  — состав жидкости, состав пара ограниченно растворимых жидкостей (не имеющих критическую температуру растворения)»**

Если перегонку продолжить, то состав жидкости в ходе ее будет изменяться, поэтому будет изменяться и состав дистиллята. В конце, когда вся система испарится и сконденсируется, состав жидкости будет таким же, как и вначале.

Несколько более сложная ситуация возникает тогда, когда верхняя температура растворения отсутствует: в этом случае дистиллят отгоняется сразу в виде двухфазной смеси. Такое поведение показано на рис. 4.18.

Начнем перегонять жидкость состава  $a_1$  (гомогенная система). Она закипит в точке  $a_2$ , и пар имеет состав  $v_1$ . Он отгоняется и конденсируется в жидкость того же состава, но при более низкой температуре в точке  $v_2$ . Эта точка находится в двухфазной области, поэтому конденсат разделяется на два слоя при температуре конденсатора, при дальнейшем охлаждении до  $v_3$  сохраняется двухфазная область. При любой температуре относительное количество обеих жидких фаз конденсата можно определить, используя правило рычага.

Смесь азеотропного состава  $e_1$  существует в виде двухфазной системы вплоть до температуры ее кипения. Образующийся пар имеет тот же состав, что и исходная жидкость (это азеотроп), поэтому его конденсация снова дает исходную двухфазную систему. В точке  $e$  мы имеем двухкомпонентную, трехфазную систему (две жидкости и пар находятся в равновесии). Число степеней свободы системы в этом случае равно  $f = 2 - 3 + 1 = 0$  (при  $P = \text{const}$ ). Система нонвариантна: для данного давления двухслойная жидкость может находиться в равновесии с ее паром только при строго определенных температуре и составе.

**Перегонка взаимно нерастворимых жидкостей.** В завершение параграфа рассмотрим дистилляцию двух практически несмешивающихся жидкостей, например, масла и воды, воды и ртути и т. п.

В действительности абсолютно нерастворимых друг в друге жидкостей не существует. Например, если к воде прибавить какое-то количество бензола, то даже после интенсивного перемешивания она разделится на слой бензола и слой воды. Однако взаимное растворение все же происходит. Вода в очень незначительном количестве растворима в бензоле, а бензол — в столь же незначительной степени растворим в воде. Взаимная растворимость столь мала, что эти жидкости считают практически нерастворимыми друг в друге.

Поскольку жидкости практически не растворимы друг в друге, их смесь можно рассматривать так, как будто каждый компонент помещен в отдельный сосуд. Если один компонент имеет давление пара  $P_A^0$ , а другой —  $P_B^0$ , то общее давление будет  $P = P_A^0 + P_B^0$  и смесь закипит, когда  $P_A^0 + P_B^0 = 1$  атм. Совместное присутствие компонентов приведет к тому, что смесь будет кипеть при более низкой температуре, чем каждая жидкость в отдельности, поскольку кипение начнется, когда общее давление пара достигнет 1 атм.

На этом явлении основана **перегонка с водяным паром**, позволяющая перегонять некоторые чувствительные к нагреванию органические вещества при температуре более низкой, чем та, при которой они обычно кипят. Единственное препятствие состоит в том, что состав конденсата соответствует давлению паров компонентов, поэтому масла с низкой летучестью перегоняются с малым относительным содержанием в дистилляте. Перегонка с паром служит также грубым методом определения относительной молярной массы.

При удалении ароматических веществ из масла (дезодорация) с целью понижения температуры кипения ароматизаторов и предот-

вращения образования вторичных ароматических веществ, обуславливающих запах горелого масла, применяется деароматизация в высоком вакууме в струе водяного пара.

Перегонка с водяным паром применяется также:

- при гидролизе кашалотового жира — по окончании омыления из реакционной смеси спиртов и жирных кислот с помощью перегретого водяного пара отгоняют высшие жирные спирты;
- при получении химически чистого, динамитного и других лучших сортов глицерина дистилляцией;
- при получении стеариновой, пальмитиновой и олеиновой кислот.

#### **4.9. Растворимость твердых веществ в жидкостях. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов нелетучих веществ. Эбуллиоскопия и криоскопия**

Растворимость твердых веществ в жидкостях определяется природой растворителя и растворяемого вещества, а также температурой. При растворении твердого вещества в жидкости достигается концентрация, при которой твердое вещество далее перестает растворяться, и устанавливается равновесие между раствором и твердой фазой. Такой раствор называется насыщенным. Концентрация насыщенного раствора любого вещества при данной температуре постоянна и характеризует растворимость этого вещества.

При определенных условиях возможно получение растворов, концентрация которых выше, чем у насыщенного раствора. Такие растворы называют *пересыщенными*.

Обычно пересыщение достигается растворением при повышенной температуре какого-либо вещества с эндотермическим эффектом растворения и последующим охлаждением полученного раствора. Пересыщенные растворы очень неустойчивы и при перемешивании, встряхивании, или попадании в них твердых частиц (пыль) разделяются на кристаллический осадок растворенного вещества и раствор.

Растворение твердых веществ сопровождается поглощением или выделением теплоты  $Q_{\text{раств}}$ , которую обычно относят к одному молю вещества, растворенного в таком количестве растворителя, что дальнейшее его добавление в систему не влияет на тепловой эффект растворения.  $Q_{\text{раств}}$  измеряют в Дж/моль. Различие в знаках теплового эффекта растворения разных веществ объясняется тем, что он определяется соотношением между теплотой  $Q_1$ , необходимой для разрушения кристаллической решетки твердого тела (этот эффект всегда связан с поглощением энергии и имеет отрицательное значение), и теплотой  $Q_2$ , выделяемой при взаимодействии частиц растворяемого вещества с растворителем (теплота сольватации):

$$Q_{\text{раств}} = Q_1 + Q_2.$$

Если по абсолютной величине  $Q_1 > Q_2$ , то вещество растворяется с поглощением теплоты, если  $Q_1 < Q_2$ , то при растворении теплота выделяется. Растворение веществ с прочными кристаллическими решетками и слабо сольватирующимися ионами, например  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , сопровождается понижением температуры, т.е. поглощением теплоты. В том случае, когда теплота сольватации (гидратации) по абсолютной величине больше теплоты, расходуемой на разрушение кристаллической решетки, суммарный тепловой эффект растворения будет положителен. Примером может служить растворение безводного сульфата меди  $\text{CuSO}_4$ . Различие между  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  заключается в том, что в последнем случае ионы меди уже в значительной степени гидратированы.

Каждый из нас многократно наблюдал процесс кипения и знает, что при кипении в жидкости образуются газовые пузыри, которые поднимаются вверх и, достигнув поверхности, с характерным звуком лопаются. Ранее было дано определение температуры кипения  $T_{\text{кип}}$  как температуры, при которой давление насыщенного пара жидкости  $P^0$  равно внешнему давлению. Действительно, давление внутри пузырей равно давлению насыщенного пара и их образование (да и само кипение) становится возможным только при равенстве  $P^0 = P$ , т.е. когда внешнее давление не способно более «задавить» образующиеся пузырьки<sup>1</sup>. Зависимость температуры кипения чистой жидкости от внешнего давления передает линия  $OB$  на рис. 2.6 и линия 1 на рис. 2.27. Если внешнее давление равно 1 атм (кипение на открытом воздухе), то температуру кипения называют **нормальной температурой кипения**  $T_{\text{н.т.к}}$  (на рис. 2.27 она обозначена как  $T_0$ ).

При растворении в жидкости нелетучего вещества давление насыщенного пара над ней понижается и равенство  $P^0 = P$  будет достигнуто при более высоких температурах  $T_1$ ,  $T_2$  и т. д. И чем выше концентрация растворенного в жидкости нелетучего вещества, тем при более высоких температурах кипит раствор, тем значительней повышение температуры кипения раствора  $\Delta T_{\text{кип}}$  по сравнению с температурой кипения чистого растворителя. Это положение иллюстрирует рис. 4.19: на нем линия 3 соответствует давлению пара над более крепким раствором, чем раствор 2.

Понижение давления насыщенного пара над идеальным раствором описывает уравнение закона Рауля (4.1), при этом связь температуры кипения с внешним давлением определяет уравнение Клаузиуса — Клапейрона. Совмещение этих уравнений позволяет получить выражение для  $\Delta T_{\text{кип}}$  (при  $X_2 \ll 1$ ):

---

<sup>1</sup> На самом деле процесс образования зародышей новой фазы происходит по своим законам: для этого необходимо выполнение многих других условий.

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_0^2}{\Delta_{\text{исп}}H} X_2. \quad (4.15)$$

Здесь  $\Delta_{\text{исп}}H$  — молярная теплота испарения чистого растворителя, Дж/моль;  $T_0$  — температура кипения чистого растворителя;  $X_2$  — молярная доля растворенного вещества в растворе. В теории растворов концентрацию обычно принято выражать через моляльность  $m$ . По этой причине полученное уравнение представляют как

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_0^2 M_1}{1000 \cdot \Delta_{\text{исп}}H} m_2 = E \cdot m_2, \quad (4.16)$$

где  $E$  — *эбуллиоскопическая постоянная* (ее физический смысл — повышение температуры кипения раствора с моляльностью  $m = 1$ ), определяемая как

$$E = \frac{RT_0^2 M_1}{1000 \cdot \Delta_{\text{исп}}H} = \frac{RT_0^2}{1000 \cdot l_{\text{исп}}}. \quad (4.17)$$

Здесь  $l$  — удельная теплота испарения чистого растворителя, Дж/г. Видно, что  $E$  включает в себя лишь величины, характеризующие растворитель, и не содержит величин, зависящих от природы растворенного вещества. Иными словами, в согласии с формулой (4.16), величина  $\Delta T_{\text{кип}}$  зависит лишь от концентрации растворенного вещества в растворе, но не зависит от его природы. Такие свойства растворов, которые определяются только концентрацией растворенного вещества и не зависят от его свойств, называют *коллигативными*.

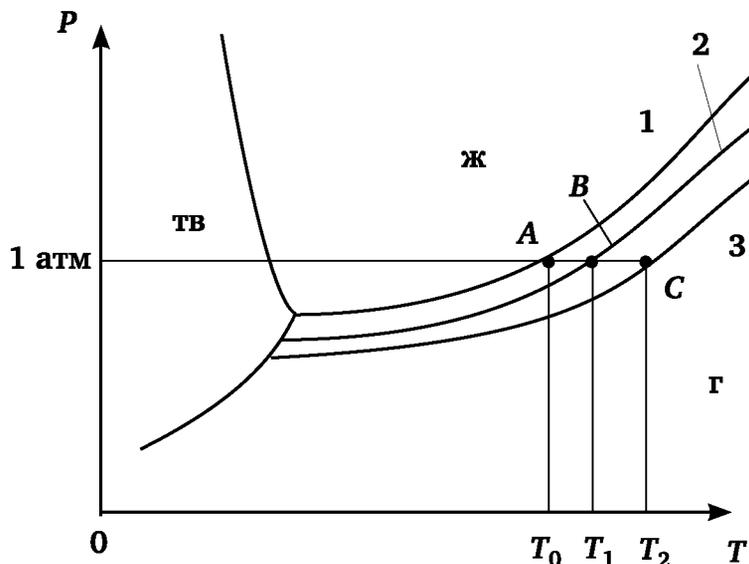


Рис. 4.19. Повышение температуры кипения растворов  $\Delta T_{\text{кип}}$  нелетучих веществ ( $T_1, T_2$ ) по сравнению с температурой кипения чистой жидкости  $T_0$

Из выражения (4.17) следует, что значение  $E$  велико у растворителей с высокой температурой кипения и низкой теплотой испарения. Иллю-

страцией этому может служить табл. 4.3, в которой приведены температуры кипения, удельные теплоты испарения и эбуллиоскопические постоянные некоторых жидкостей.

Для растворов электролитов в полученные выражения следует ввести поправку  $i$ , так называемый **изотонический коэффициент Вант-Гоффа**. За счет диссоциации на ионы фактическое число частиц, присутствующих в растворе, выше, чем если бы диссоциации не было и раствор — электролит закипает при более высокой температуре, чем молекулярный раствор одинаковой с ним концентрации:

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot m. \quad (4.18)$$

Величина  $i$  определяется уравнением

$$i = 1 + \alpha \cdot (v - 1), \quad (4.19)$$

где  $\alpha$  — степень диссоциации раствора электролита;  $v$  — число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы растворенного вещества. Для растворов неэлектролитов  $\alpha = 0$  и  $i = 1$ . Измерив повышение температуры кипения раствора  $\Delta T_{\text{кип}}$  с известными навесками растворенного вещества  $g$  и растворителя  $G$ , можно рассчитать молярную массу растворенного вещества и другие свойства растворов. Такой метод исследования веществ получил название **эбуллиоскопии**. Действительно, молярная масса  $M$  растворенного вещества может быть вычислена по уравнению

$$M_2 = E \cdot \frac{g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T_{\text{кип}}}. \quad (4.20)$$

Из-за электролитической диссоциации раствор электролита кипит при более высокой температуре, чем раствор неэлектролита одинаковой с ним концентрации. По этой причине молярная масса вещества, диссоциирующего в растворе на  $v$  ионов, вычисленная из эбуллиоскопических измерений по уравнению (4.20), всегда меньше его теоретического значения  $M_T$  (сумма атомных масс), и разность  $(M - M_T)$  пропорциональна  $\alpha$ . Тогда степень диссоциации может быть рассчитана по уравнению

$$\alpha = (M - M_T) / M_T. \quad (4.21)$$

Таблица.4.3

**Эбуллиоскопические постоянные некоторых растворителей**

Растворитель	$E$	$T_0, K$	$l, Дж/г$
Вода	0,516	373,2	2260
Этанол	1,20	351,7	916
Диэтиловый эфир	2,10	307,8	359

Растворитель	$E$	$T_0$ , К	$l$ , Дж/г
Бензол	2,60	353,3	394
$\text{CCl}_4$	5,00	350,0	194

Эбуллиоскопическим методом может быть определена неизвестная моляльность раствора неэлектролита по уравнению

$$m = \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{E}. \quad (4.22)$$

Из эбуллиоскопических измерений можно также рассчитать коэффициент активности  $\gamma$  растворенного вещества в растворе неэлектролита по уравнению

$$\ln g = -2j, \quad (4.23)$$

где

$$j = 1 - \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{E \cdot m}. \quad (4.24)$$

Для растворов электролитов при вычислениях  $\gamma$  следует применять другие уравнения. В частности, если растворенное вещество диссоциирует на два иона ( $\nu = 2$ ), то коэффициент активности рассчитывают по уравнению

$$\ln g = -3j. \quad (4.25)$$

Здесь

$$j = 1 - \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{2E \cdot m}. \quad (4.26)$$

По изменению температуры кипения смеси контролируется содержание сухих веществ в патоке, которая применяется при приготовлении кондитерских изделий. Этот же показатель используется в технологии мармеладно-пастильных изделий для контроля степени уваривания влажной фруктово-сахарной массы.

Можно показать (так, как это было сделано для эбуллиоскопии), что температура замерзания растворов нелетучих веществ ниже, чем температура замерзания чистого растворителя. Данное понижение температуры замерзания  $\Delta T_{\text{зам}}$  пропорционально моляльности раствора  $m$ :

$$\Delta T_{\text{зам}} = \frac{RT_0^2 M_1}{1000 \cdot \Delta_{\text{пл}} H} m_2 = K \cdot m_2; \quad (4.27)$$

$$K = \frac{RT_0^2 M_1}{1000 \cdot \Delta_{\text{пл}} H} = \frac{RT_0^2}{1000 \cdot l_{\text{пл}}},$$

где  $K$  — криоскопическая постоянная растворителя;  $T_0$  — температура замерзания чистого растворителя, К;  $l$  — удельная теплота плавления чистого растворителя, Дж/г. Видно, что величина  $K$  зависит только от свойств растворителя, следовательно  $\Delta T_{\text{зам}}$  (также коллигативное свойство растворов). Криоскопические постоянные некоторых веществ приведены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Температуры кристаллизации  $T_0$  и криоскопические константы  $K$  некоторых раствориелей

Вещество	$T_0$ , К	$K$
Вода	273,2	1,86
Бензол	278,9	5,1
Фенол	313,2	7,80

По уравнениям, аналогичным приведенным для эбуллиоскопии, измерив понижение температуры замерзания раствора  $\Delta T_{\text{зам}}$  раствора с известными навесками растворителя  $G$  и растворенного вещества  $g$ , можно рассчитать молярную массу растворенного вещества:

$$M_2 = K \cdot \frac{g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T_{\text{зам}}} \quad (4.28)$$

Можно вычислить также коэффициент активности растворенного вещества  $\gamma$ , степень диссоциации  $\alpha$  и т. п. Такой метод исследования веществ называют *криоскопией*.

Температура замерзания вина (классическая многокомпонентная система) является важной физической характеристикой. Она учитывается как при выборе оптимального режима обработки вин холодом, так и в теплотехнических расчетах технологического оборудования. Температуры замерзания вин неодинаковы и зависят от состояния вина. Основные факторы, влияющие на температуру замерзания — концентрация спирта и сахара (при больших концентрациях). Температурой замерзания вина считается температура появления первых кристаллов воды.

#### 4.10. Диффузия и осмос. Уравнение Вант Гоффа для осмотического давления

Ранее мы рассматривали системы, в которых компоненты могли свободно переходить из одной ее части в другую. Теперь же рассмотрим систему, в которой раствор нелетучего вещества отделен от чистого растворителя полупроницаемой мембранной, способной пропускать молекулы растворителя, но не молекулы растворенного вещества (или наоборот).

Полупроницаемой перегородкой для водных растворов могут служить пленки растительного или животного происхождения (например,

оболочка бычьего пузыря), а также пленки, полученные искусственным путем (целлофан, пергамент, пленки коллодия).

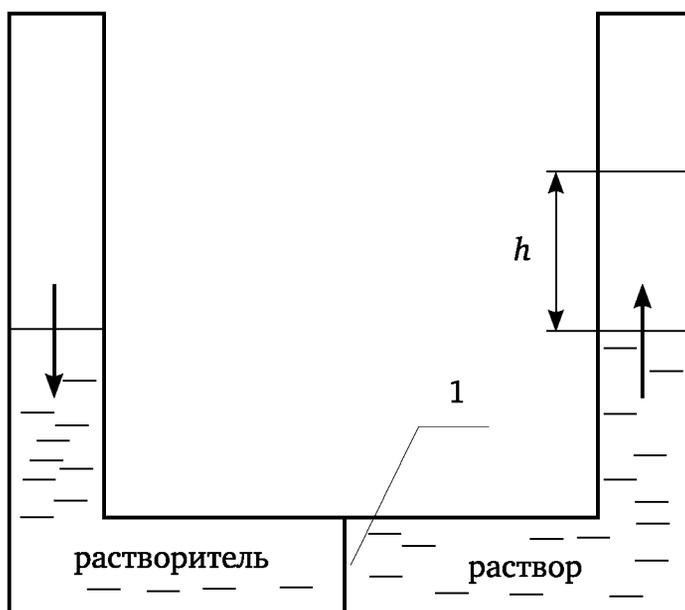


Рис. 4.20. Схема, поясняющая явление осмоса:  
1 — полупроницаемая мембрана

В этом случае наблюдается следующее явление: растворитель через полупроницаемую мембрану будет проникать в раствор (рис. 4.20). В результате уровень  $h$  в правом колене будет повышаться, а в левом — опускаться. Такой процесс односторонней диффузии растворителя через полупроницаемую мембрану в раствор называют **осмосом**. Давление, которое необходимо приложить со стороны раствора, чтобы остановить осмос, называют **осмотическим** —  $\pi$ .

**Диффузия** — самопроизвольный перенос вещества из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией. Скорость диффузии измеряется количеством вещества, перенесенным за единицу времени через единицу площади сечения диффузионного потока. Она пропорциональна разности концентрации в двух слоях жидкости и температуре. Чем больше разность концентраций и чем выше температура, тем скорость диффузии больше. По мере выравнивания концентраций скорость диффузии уменьшается.

Осмос наблюдается и в том случае, когда два раствора различной концентрации отделены друг от друга полупроницаемой мембраной: происходит переход растворителя из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией.

Вант Гофф для осмотического давления вывел уравнение

$$\pi V = nRT. \quad (4.29)$$

Поскольку  $\frac{n}{V} = C$ , то уравнение Вант-Гоффа можно записать и так:

$$\pi = \bar{N}RT. \quad (4.30)$$

Это уравнение по форме аналогично уравнению Клапейрона — Менделеева для идеальных газов, но не является уравнением состояния.

Если со стороны раствора оказывать давление  $P > \pi$ , то растворитель из раствора (в противоположном направлении) будет фильтроваться через полупроницаемую мембрану, получается чистый растворитель. Такой процесс называют **обратным осмосом**. Мембранные технологии, основанные на явлении обратного осмоса, широко применяются в промышленности, например, для опреснения морской воды.

Свойствами полупроницаемости обладают многие природные пленки (стенки клеток живых и растительных организмов, стенки кишечника, протоплазма и т. д.) а также пленки из коллодия, желатины, целлофана, некоторые сорта пористой керамики (например, полученные обработкой пор смесями солей меди и ферроцианидом калия).

Осмотическое давление может достигать значительных величин. Так, раствор 40 г/л сахарозы в воде при комнатной температуре имеет осмотическое давление около 0,3 МПа, а 530 г/л — около 10 МПа. Осмотическое давление морской воды составляет около 0,27 МПа, а в рассолах самоосадочных озер оно превышает 20 МПа.

Осмоз имеет большое значение для растительных и животных организмов, обеспечивая оптимальное влагосодержание и **тургор** (упругость). Осмотическое давление в клетках зрелых плодов и овощей обычно колеблется от 0,49 до 0,98 МПа. В концентрированных растворах наблюдается диффузия воды в раствор, так как осмотическое давление внешнего раствора больше, чем давление внутри клетки. Такой раствор называется **гипертоническим**. Потеря воды клеткой в гипертоническом растворе ведет к уменьшению ее объема, нарушает нормальное течение физиологических процессов в клетке. Это явление называется **плазмолизом**.

Плазмолиз имеет большое значение при консервировании овощей в растворах поваренной соли и в технологических процессах посола рыбы. Он также важен при подготовке рыбы к вялению и копчению. Растворы соли с массовой долей 5—7% задерживают развитие большинства микроорганизмов, так как вызывают у них плазмолиз. Этот процесс довольно сложен. Наряду с понижением влагосодержания происходит также выделение клеточного сока, содержащего сахара. Эти сахара служат основой для молочнокислого брожения. Молочная кислота придает продукту засолки специфический вкус и, являясь антисептиком, подавляет деятельность микроорганизмов.

Для консервации фруктов применяют растворы сахарозы, которые при осмотическом давлении 30—50 МПа обеспечивают плазмолиз клеток почти всех микроорганизмов.

Растворы, концентрация которых ниже концентрации клеточного сока, называют **гипотоническими**. В таких растворах клетки всасывают воду. Растение может нормально развиваться лишь тогда, когда почвенный раствор по отношению к клеточному будет гипотоническим

(только в этом случае осмотическое давление обеспечивает движение влаги от корней до вершины растения).

Большое практическое значение имеют растворы такой концентрации, что их осмотическое давление оказывается равным осмотическому давлению внутриклеточной жидкости. Такие растворы называются *изотоническими*. В изотоническом растворе состояние клетки не изменяется. Кровь, лимфа имеют осмотическое давление около 0,8 МПа. Такое же давление имеет 0,15 М раствор NaCl. Относительно крови он является изотоническим и не вызывает каких-либо изменений в клетках. Такой раствор называется физиологическим. Он часто служит основой для лекарственных препаратов, вводимых в организм в виде инъекций. При этом каждый лекарственный препарат проходит предварительно соответствующие испытания: его осмотическое давление не должно существенно изменять изотоничность физиологического раствора.

Люди, высокоорганизованные животные, а также рыбы отличаются способностью поддерживать относительное постоянство осмотического давления, средние величины и диапазон колебаний которого различны, изменяясь от 0,6 МПа у пресноводных рыб до 0,66—0,86 МПа у млекопитающих и 0,78—2,3 МПа у океанических рыб. Столь существенные различия позволяют понять, почему пресноводная рыба не может жить в морской воде, а морская — в речной. По этой же причине растения пустыни не могут произрастать во влажной почве, а полевые растения — в сильно засоленных почвах. В основе физиологического механизма поддержания относительного постоянства осмотического давления лежит соответствующий рефлекс: изменение осмотического давления крови или межклеточной жидкости воспринимается осморепцепторами. Возникающие при этом импульсы передаются в нервные центры, которые регулируют потребление воды и солей и выделение саморегулирующими органами: нефридиями, почками, солевыми железами и т. д.

Обратный осмос (гиперфильтрация), основанный на перемещении растворителя через полупроницаемую мембрану из более концентрированного раствора в менее концентрированный под действием специально создаваемого давления, превышающего разность осмотических давлений указанных растворов, в последние годы представляет особый интерес. В оптимальном случае таким способом можно получить практически чистый растворитель. Обратный осмос в настоящее время используют: для очистки сточных вод предприятий, в том числе рыбокомбинатов; опреснения морской воды на судах; разделения некоторых растворов на компоненты; обезвоживания белка, получаемого из сои и применяемого затем в производстве искусственной пищи. В качестве мембран для обратного осмоса морской воды используют полупроницаемые материалы на основе целлюлозы, пористого стекла и пористой керамики.

Осмотический эффект используют в пищевых технологиях для «мягкого» снижения содержания влаги в свежих фруктах (киви, папайя,

клубника) при приготовлении йогуртов. Для этого фрукты нарезаются ломтиками, в качестве осмотического раствора используются сироп сахарозы. Процесс проводят при 30°C и соотношении масс осмотический раствор : фрукты 5 : 1. После проведения осмотической дегидратации осмотический раствор отделяют от фруктовой массы и используют в последующих операциях. Уже при удалении 25% влаги удается резко повысить микробиологическую устойчивость продукта. При этом внешний вид и фактура продукта не подвергаются изменениям, характерным для сушки или замораживания.

#### 4.11. Термический анализ. Диаграммы фазового равновесия твердое тело ↔ жидкость (диаграммы плавкости)

Свойства смесей твердых или жидких тел зависят от содержания в них того или иного компонента, например, температура плавления маргарина зависит от концентрации саломаса и т. д. Для правильного выбора состава интересующей нас смеси необходимо располагать информацией о зависимости работающего свойства (теплопроводность, температура плавления, твердость и т. д.) от концентрации. Исследование зависимости указанных свойств от состава системы является предметом **физико-химического анализа**. На основании физико-химического анализа системы строят диаграммы состояния в координатах «изучаемое свойство — состав». По геометрическим особенностям таких диаграмм — по совокупности линий, точкам перегиба и т. д. — можно наглядно судить не только о зависимости свойства системы от ее состава, но и о числе, границах устойчивости, условиях совместного существования различных фаз системы.

Диаграммы состояния в координатах «температура кристаллизации (плавления) — состав системы» называют **диаграммами плавкости**. Диаграммы плавкости получают экспериментально методом **термического анализа** (один из методов физико-химического анализа).

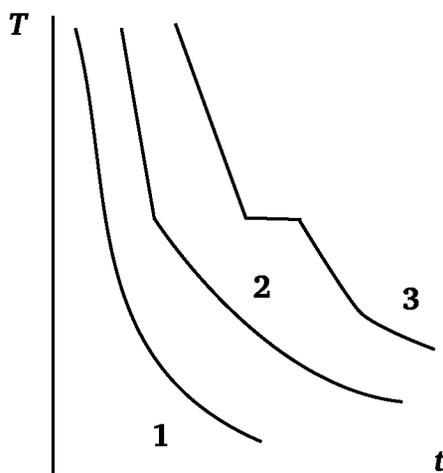


Рис. 4.21. Кривые охлаждения

### 4.11.1. Термический анализ

Термический анализ заключается в определении температур фазовых переходов на основании записи кривых охлаждения (нагрева) чистых исследуемых веществ и их смесей (сплавов). Кривые охлаждения — кривые, передающие изменение температуры системы во времени (рис. 4.21). Если в исследуемой системе при охлаждении не происходит фазовых превращений, сопровождающихся выделением или поглощением теплоты, то температура при охлаждении плавно уменьшается во времени (см. рис. 4.21, кривая 1). Если же в системе при достижении определенной температуры происходит фазовый переход, то на кривой охлаждения появляется перегиб (кривая 2) или горизонтальный участок (кривая 3), по положению которых можно установить температуру этого фазового перехода.

### 4.11.2. Диаграммы плавкости неизоморфных систем

Если компоненты смеси отличаются структурой кристаллической решетки, то, как правило, они практически нерастворимы друг в друге в кристаллическом (твердом) состоянии. Указанные вещества образуют неизоморфно кристаллизующиеся системы. Примером такой системы может служить сплав кадмия и висмута (растворимость  $V_i$  в  $Cd$  в кристаллическом состоянии при температуре эвтектики менее 0,05 масс. %), пентадекана и октадекана, смесь  $AgCl$  и  $KCl$  и т. д.

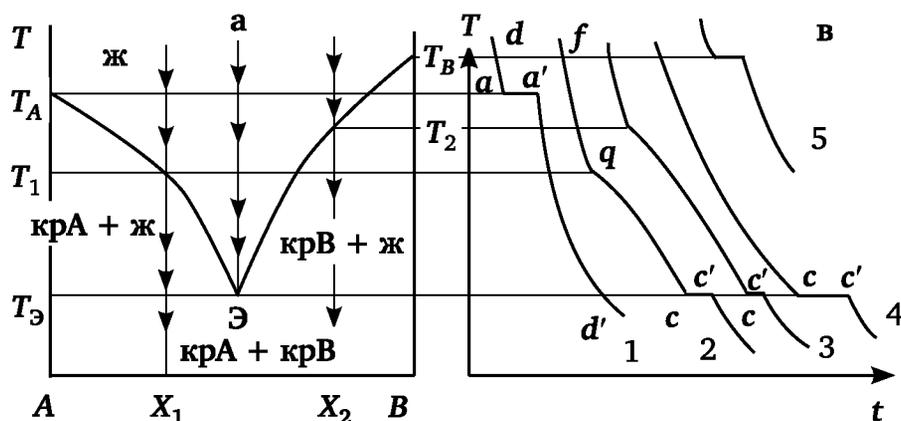


Рис. 4.22. Диаграмма плавкости (а) и кривые охлаждения (б) неизоморфной системы (диаграмма с простой эвтектикой)

Диаграмма плавкости неизоморфной системы и кривые охлаждения чистых веществ и их смесей (расплавов) изображены на рис. 4.22. Точки  $T_A$  и  $T_B$  на диаграмме соответствуют температуре кристаллизации (плавления) чистых компонентов  $A$  и  $B$ .

Линии  $T_{AЭ}$  и  $T_{BЭ}$  — кривые зависимости температуры начала кристаллизации жидких растворов (расплавов) от их состава называют линиями **ликвидуса**, выше ликвидуса система существует только в виде жидкости. Горизонтальную линию  $T_{Э}$ , соответствующую температуре конца кристаллизации, называют линией **солидуса**.

Ниже солидуса система представляет собой смесь кристаллов  $A$  и  $B$  (смешанных кристаллов быть не может). Точку пересечения линий ликвидуса и солидуса называют **точкой эвтектики**. В точке эвтектики происходит одновременная кристаллизация компонентов  $A$  и  $B$  в форме мелкозернистой смеси, в которой можно различить кристаллы каждого компонента. Эвтектическая смесь  $X_E$  имеет самую низкую температуру кристаллизации (из возможных для  $A$  и  $B$ ).

Рассмотрим процесс охлаждения и кристаллизации чистого жидкого компонента  $A$  (кривая охлаждения 1). Вплоть до  $T_A$  температура равномерно понижается (участок  $da$ ). При  $T_A$  начинается кристаллизация вещества, она сопровождается выделением **скрытой теплоты кристаллизации**, которая компенсирует отвод тепла в окружающую среду при охлаждении, и температура системы остается постоянной до тех пор, пока не закристаллизуется все вещество («ступенька» на кривой  $aa'$ ). Затем температура, уже кристаллического вещества  $A$ , плавно понижается (участок кривой  $a'd'$ ). Аналогичный ход имеет и кривая охлаждения чистого компонента  $B$  (кривая 5). Проанализируем процесс кристаллизации чистого компонента с точки зрения правила фаз Гиббса:

$$f = K - \Phi = + 2, \quad (4.31)$$

где  $f$  — число термодинамических степеней свободы системы (вариантность системы);  $K$  — число независимых компонентов;  $\Phi$  — число равновесных фаз; 2 — число независимых параметров (обычно это  $P$  и  $T$ ), влияющих на положение равновесия в системе. Термический анализ обычно проводят при постоянном давлении — атмосферном, к тому же конденсированная фаза — практически не сжимаема. Таким образом, можно считать, что давление не оказывает влияния на состояние равновесия в системе (даже при давлении в несколько десятков атмосфер можно использовать данные, полученные при атмосферном давлении), поэтому правило фаз в этом случае следует записать так:

$$f = K - \Phi + 1. \quad (4.32)$$

На участке кривой  $da$  при охлаждении жидкой фазы ( $K = 1$ ,  $\Phi = 1$ ) число степеней свободы  $f = 1$ , это означает, что произвольно может изменяться только один параметр, в данном случае — температура (состав жидкости изменяться не может: чистый компонент  $A$ ). В точке  $a$  начинается кристаллизация, и при наличии двух фаз (жидкой и кристаллической) число степеней свободы  $f = 1 - 2 + 1 = 0$ , т.е. система оказывается **инвариантной** — температура остается постоянной вплоть до окончания кристаллизации. При исчезновении жидкой фазы ( $\Phi = 1$ ), вновь появляется степень свободы:  $f = 1 - 1 + 1 = 1$ , и происходит дальнейшее охлаждение уже кристаллов компонента  $A$ .

Рассмотрим закономерности кристаллизации жидкого раствора (расплава) произвольного состава  $X_1$  (кривая охлаждения 2). До тем-

пературы  $T_1$  происходит охлаждение жидкости (без фазовых переходов) и температура ее плавно уменьшается. При температуре  $T_1$ , соответствующей точке  $q$ , начинается кристаллизация чистого компонента  $A$  — появляются первые его кристаллы. Далее, при кристаллизации  $A$  жидкость обогащается компонентом  $B$ , а каждому измененному составу жидкости соответствует более низкая температура кристаллизации (их зависимость друг от друга передает линия ликвидуса). Следовательно, продолжение кристаллизации возможно лишь при дальнейшем понижении температуры, т.е. кристаллизация компонента  $A$  из расплава происходит при непрерывном изменении температуры и состава расплава (участок  $qc$ ). Скорость охлаждения системы из-за выделения скрытой теплоты кристаллизации ниже, чем в отсутствие кристаллизации (участок  $qc$  имеет меньший наклон, чем участок  $fq$ ), и на кривой охлаждения появляется излом (точка  $q$ ).

При достижении температуры эвтектики  $T_3$  наряду с компонентом  $A$  начинается кристаллизация и компонента  $B$ , причем в такой пропорции, чтобы состав жидкости не изменяется. Постоянному составу жидкости соответствует и постоянная температура  $T_3$ , т.е. температура жидкости перестает изменяться вплоть до кристаллизации последней ее капли (эвтектического состава) — на кривой охлаждения появляется «ступенька» — *эвтектическая задержка* —  $cc'$ . После завершения кристаллизации (в точке  $c'$ ) происходит охлаждение смеси кристаллов  $A$  и  $B$ .

Аналогично происходит и кристаллизация компонента  $B$  из расплавов, пересыщенных  $B$ , например, расплава состава  $X_2$  (кривая охлаждения 3). В этом случае кристаллизация компонента  $B$  начинается при температуре  $T_2$  (излом на кривой охлаждения). В точке эвтектики при  $T_3$  наряду с  $B$  начинается кристаллизация компонента  $A$ , температура и состав жидкости перестают изменяться и на кривой охлаждения появляется эвтектическая задержка —  $cc'$ . Начиная с точки  $c'$  происходит охлаждение смеси кристаллов  $A$  и  $B$ .

Таким образом, при охлаждении жидкости любого состава вначале выделяются кристаллы одного из компонентов (находящегося в избытке по сравнению с его содержанием в эвтектике) до тех пор, пока состав жидкости не достигнет эвтектического. После чего при постоянных составе и температуре кристаллизуются оба компонента одновременно.

Закономерности охлаждения эвтектической смеси передает кривая 4. В этом случае равномерное охлаждение происходит вплоть до достижения  $T_3$ . Затем, пока весь расплав не закристаллизуется, температура не изменяется, (эвтектическая остановка —  $cc'$ ). Далее происходит плавное охлаждение эвтектической смеси кристаллов  $A$  и  $B$ .

Рассмотрим процесс кристаллизации жидких смесей (например, состава  $X_1$ ) с точки зрения правила фаз Гиббса. На участке  $fq$  происходит охлаждение однофазной ( $\Phi = 1$ ) бинарной ( $K = 2$ ) жидкой системы. В этом случае число степеней свободы равно двум ( $f = 2 - 1 + 1$ ), т.е. произвольно могут изменяться два параметра — температура и состав.

В процессе кристаллизации компонента А (после точки  $q$ )  $\Phi = 2$  (кристаллы А и жидкий расплав),  $K = 2$  и  $f = 2 - 2 + 1 = 1$ , т.е. произвольно, без изменения числа фаз, может изменяться только один параметр — либо температура, либо состав, т.е. каждому составу расплава отвечает определенная температура кристаллизации.

В точке эвтектики одновременно существуют три фазы — две кристаллические и одна жидкая, следовательно,  $f = 0$  (система инвариантная), т.е. пока существуют три фазы, ни температура, ни состав изменяться не могут — кристаллизация происходит при постоянной температуре  $T_Э$  (отрезок  $cc'$  на кривых 2, 3 и 4).

Для нахождения положения эвтектической точки на диаграмме плавкости Тамман предложил графический метод, основанный на том, что у эвтектической смеси самая большая эвтектическая задержка. Действительно, все смеси, кроме эвтектической, достигают  $T_Э$  уже частично закристаллизованными. И чем дальше состав смеси отстоит от  $X_Э$ , тем меньше эвтектическая задержка: отрезок  $cc'$  пропорционален количеству теплоты, выделившейся при кристаллизации эвтектики.

При таком определении  $X_Э$  выписывают кривые охлаждения и для каждого сплава наносят на диаграмму плавкости длины эвтектических задержек  $cc'$  (в произвольном масштабе, см. рис. 4.23). Соединяют концы нанесенных линий и получают треугольник, называемый треугольником Таммана. Его вершина соответствует эвтектическому составу  $X_Э$ : в этом случае максимальная длина эвтектической задержки.

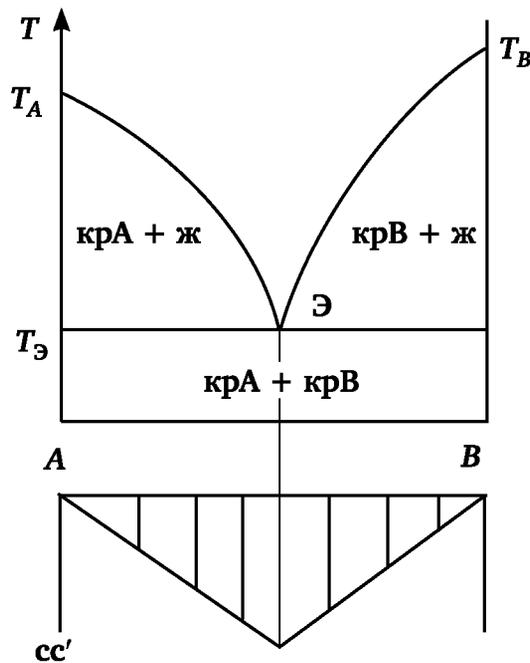


Рис. 4.23. Определение точки эвтектики с помощью построения треугольника Таммана

Многие неизоморфные системы имеют большое практическое значение и широко применяются в практической деятельности. Так, всем известный *припой* — эвтектический сплав олова и свинца (67% олова

и 33% свинца) применяется при пайке, например, электротехнических изделий. Температура его плавления ( $183^{\circ}\text{C}$ ) существенно ниже, чем у чистых олова и свинца, что облегчает процесс плавления. Кроме того, припой имеет мелкозернистую структуру (как и все эвтектические смеси), что улучшает качество сварного шва.

Другим примером неизоморфной смеси может служить система вода — поваренная соль —  $\text{NaCl}$  (или любая другая соль). Вот почему при кристаллизации соленой морской воды выпадают кристаллы пресного льда: айсберги, плавающие в океанах, состоят из пресной воды. Эвтектика  $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$  состоит из 23,3 масс. % соли, она плавится при  $-21,1^{\circ}\text{C}$ . Если соль добавить в лед в *изотермических условиях* (например, рассыпать соль по обледенелому тротуару), то система при достижении эвтектического состава будет плавиться при температуре  $\sim -21,1^{\circ}\text{C}$ . Именно так ленивые дворники избавляются от льда на дорогах.

Если соль добавить в лед в *адиабатических условиях* (например, в лед, находящийся в термостате), то лед расплавится, при этом от оставшейся смеси будет отобрана энергия в форме теплоты. Температура системы понизится вплоть до  $-21,2^{\circ}\text{C}$ , если будет добавлено количество соли, соответствующее эвтектике. Так готовят охлаждающие смеси из соли и льда.

Большое значение эвтектические смеси имеют в мыловарении при составлении композиций жирных кислот, а также в производстве маргарина, представляющем сложную композицию триацилглицеринов с различной температурой плавления.

### 4.11.3. Диаграммы плавкости изоморфных систем

Вещества, растворимые друг в друге, как в жидком, так и в кристаллическом состоянии, образуют *изоморфные системы*. В кристаллическом состоянии растворяются вещества, имеющие близкие значения атомных или ионных радиусов, сходный химический состав и одинаковый тип кристаллической решетки. Например, изоморфны  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaBr}$ , сплавы платины и золота, висмута и свинца и т. п. При их кристаллизации из расплавов выделяются смешанные кристаллы. В кристаллической решетке таких смешанных кристаллов чередуются ионы хлора и брома или атомы  $\text{Bi}$  и  $\text{Pb}$ . Смешанные кристаллы являются твердыми растворами.

Диаграмма плавкости изоморфно-кристаллизующейся смеси, а также кривые охлаждения чистых компонентов и их сплавов приведены на рис. 4.24.

На диаграмме: кривая  $T_A a T_B$  — кривая ликвидуса, точки на этой кривой соответствуют началу кристаллизации жидкости различного состава. Выше кривой ликвидуса системы любого состава находятся в жидком состоянии. В этом случае  $\Phi = 1$  (одна фаза) и число степеней свободы системы  $f = 2 - 1 + 1 = 2$ , т.е. система бивариантна: независимо друг от друга могут изменяться температура и состав жидкости.

Кривая  $T_A b T_B$  — кривая солидуса, точки на этой кривой соответствуют температурам конца кристаллизации. Ниже ее система существует только в виде одной кристаллической фазы — твердого раствора ( $f = 2$ , система бивариантна). Между кривыми ликвидуса и солидуса система состоит из двух равновесных фаз: жидкого и твердого растворов. Здесь система моновариантна ( $f = 2 - 2 + 1 = 1$ ), поэтому любой произвольно выбранной температуре соответствуют вполне определенные составы растворов. Они определяются проведением **конноды** — изотермы, соединяющей составы равновесных фаз (см. рис. 4.24, линия  $ab$ ). Состав жидкости находят на кривой ликвидуса, состав твердого раствора — на кривой солидуса.

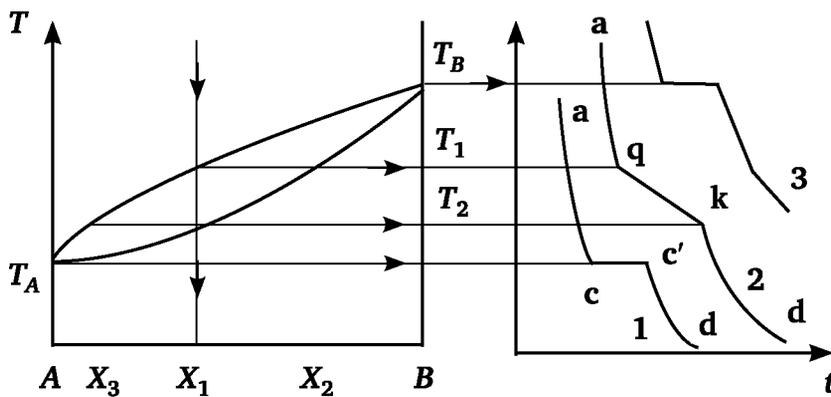


Рис. 4.24. Диаграмма плавкости и кривые охлаждения изоморфной системы

Процессы кристаллизации чистых компонентов  $A$  и  $B$  аналогичны рассмотренным в главе 2 (для чистых компонентов  $A$  и  $B$ ): им отвечают кривые охлаждения 1 и 3. Обсудим теперь процесс охлаждения жидкости произвольного состава  $X_1$ . До температуры  $T_1$  (точка  $q$  на кривой охлаждения 2) происходит быстрое и равномерное понижение температуры жидкого раствора. При  $T_1$  начинается кристаллизация — появляются первые кристаллы твердого раствора состава  $X_2$  (обогащен компонентом  $B$  по сравнению с жидкостью состава  $X_1$ ). Жидкость, теряя при кристаллизации больше компонента  $B$ , чем  $A$ , обогащается легкоплавким компонентом  $A$ , это приводит к непрерывному понижению температуры системы в ходе кристаллизации. Состав жидкого раствора при этом изменяется вдоль кривой ликвидуса, а состав выпадающих из равновесной жидкости кристаллов твердого раствора — вдоль кривой солидуса.

Кривая охлаждения 2 имеет два перегиба —  $q$  и  $k$ . В точке  $q$ , соответствующей температуре  $T_1$ , охлаждение замедляется из-за выделения скрытой теплоты кристаллизации; в точке  $k$ , соответствующей температуре  $T_2$ , охлаждение вновь ускоряется, так как при этой температуре заканчивается кристаллизация последних капель расплава состава  $X_3$ , а охлаждение твердого раствора происходит почти так же быстро, как и жидкости до точки  $q$ .

Смеси любого другого состава имеют аналогичные по виду кривые охлаждения, отличающиеся лишь значениями температур  $T_1$  и  $T_2$ .

Часто на диаграммах плавкости изоморфных систем существуют точки минимума, в них линия ликвидуса касается линии солидуса (аналогичны азеотропам на диаграммах кипения жидкостей). В этих точках состав равновесных жидких и твердых растворов одинаков (см. рис. 4.25). Так, минимум температуры ( $\sim 1010^\circ\text{C}$ ) имеет система Mn—Ni ( $\sim 50\%$  Mn и  $\sim 50\%$  Ni), другим примером могут служить сплавы меди и золота.

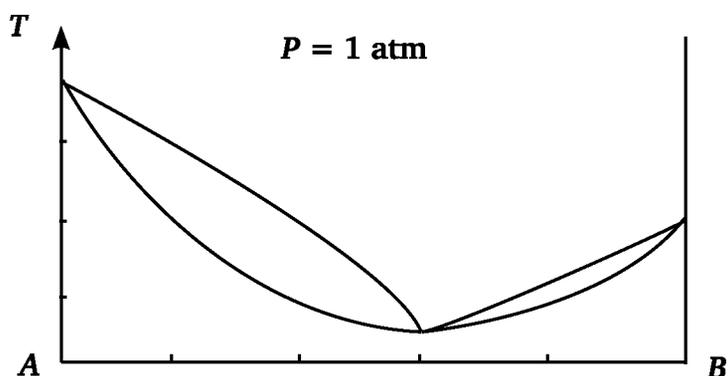


Рис. 4.25. Диаграмма плавкости изоморфной системы с минимумом температуры

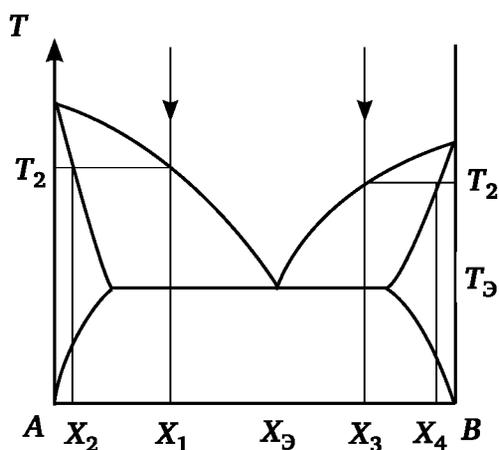


Рис. 4.26. Диаграмма плавкости системы с ограниченной растворимостью в кристаллическом состоянии

Мы рассмотрели крайние случаи равновесия систем «кристаллы — жидкость»: когда компоненты в кристаллическом состоянии либо вообще не растворяются друг в друге (неизоморфные смеси) либо растворяются неограниченно (изоморфные смеси). Возможны и промежуточные случаи (они чаще всего и реализуются на практике), когда вещества в кристаллическом состоянии растворяются ограниченно. Примером таких систем могут служить смеси Bi—Pb,  $\text{KNO}_3$ — $\text{NaNO}_3$  и т. п., Диаграммы плавкости в этом случае объединяют в себе диаграммы изоморфных и неизоморфных систем (см. рис. 4.26).

Кристаллизация жидкости состава  $X_1$  начинается при температуре  $T_1$ , при этом выпадают кристаллы не чистого компонента  $A$ , а твердый раствор компонента  $B$  в  $A$  состава  $X_2$ . Заканчивается кристаллизация при эвтектической температуре  $T_3$ . Аналогично, жидкая система состава  $X_2$  начинает кристаллизоваться при температуре  $T_2$ , а заканчивает — при  $T_3$ . Первые выпавшие кристаллы имеют состав  $X_4$ .

#### 4.11.4. Диаграммы плавкости систем с конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимися химическими соединениями

В заключение рассмотрим диаграммы плавкости, которые имеют место, если компоненты  $A$  и  $B$  смеси способны взаимодействовать друг с другом с образованием *твердого химического соединения*  $AB$  (в общем случае  $A_nB_m$ ).

Если вещество  $AB$  относительно устойчиво и плавится без разложения, т.е. *конгруэнтно*, то на диаграмме плавкости (рис. 4.27) линия ликвидуса имеет максимум. В этой точке составы равновесных жидкости и твердой фазы одинаковы. По обе стороны от нее находятся эвтектики  $\mathcal{E}$  и  $\mathcal{E}_1$ . Если состав системы находится между чистым компонентом  $A$  и химическим соединением  $AB$  (левая часть диаграммы), то при эвтектической температуре  $T_3$  расплав состава  $X_3$  сосуществует с кристаллами  $A$  и  $AB$ .

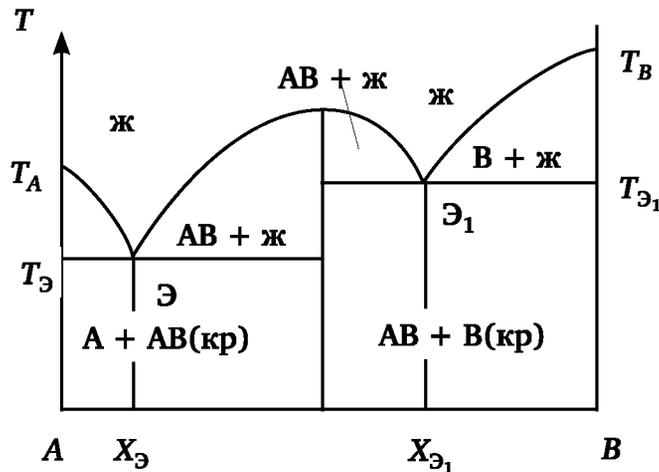
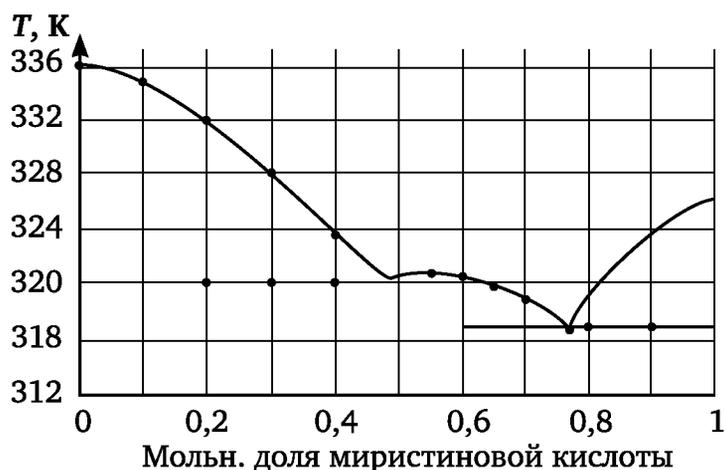


Рис. 4.27. Диаграмма состояния системы с химическим соединением, плавящимся конгруэнтно

Если состав системы лежит между химическим соединением  $AB$  и компонентом  $B$  (правая часть диаграммы), то при температуре, соответствующей эвтектической точке  $\mathcal{E}_1$ , расплав состава  $X_{\mathcal{E}_1}$  сосуществует с кристаллами  $AB$  и  $B$ .

Таким образом, рассматриваемая диаграмма состояния представляет собой сочетание двух неизоморфных диаграмм плавкости с эвтектикой  $\mathcal{E}$  (смесь  $A$  и  $AB$ ) и  $\mathcal{E}_1$  (смесь  $AB$  и  $B$ ).

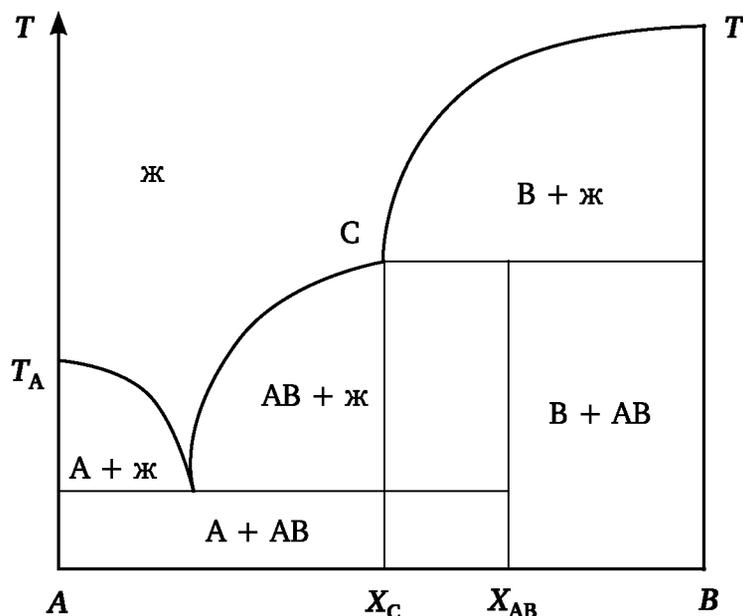
В качестве примера на рис. 4.28 приведена диаграмма плавкости системы миристиновая кислота — пальмитиновая кислота.



**Рис. 4.28. Диаграмма плавкости системы миристиновая кислота — пальмитиновая кислота с химическим соединением, плавящимся конгруэнтно**

Инконгруэнтно плавящееся химическое соединение  $AB$  устойчиво только ниже температуры  $T_c$ . Поэтому при малейшем повышении температуры выше  $T_c$  это твердое соединение распадается и образуются две фазы: кристаллы компонента  $B$  и расплав состава  $X_c$  (точка  $C$ ).

Процесс глянцеваания драже проводят жиро-восковой смесью. Воск и парафин придают драже блеск, создавая при этом плотно прилегающий к основной массе слой, непроницаемый для воды и ее паров. Воск и парафин обладают высокой температурой плавления и довольно большой твердостью. Добавление растительного масла в смесь для глянцеваания снижает температуру плавления смеси (температуру кристаллизации), придает ей мажеобразную консистенцию, обеспечивающую более равномерное распределение глянца на поверхности.



**Рис. 4.29. Диаграмма плавкости системы с химическим соединением, плавящимся инконгруэнтно**

Применение диаграмм плавкости с простой эвтектикой может быть проиллюстрировано на примере какао-масла. Известно, что триглицериды какао-масла образуют твердый раствор при застывании. Частичная замена какао-масла в производстве шоколада или при приготовлении ореховых масс (пралине, марципаны) жиром с другим составом триацилглицеридов позволяет исключить образование твердых растворов. Таким образом, какао-масло и введенный жир плавятся и затвердевают с образованием эвтектической смеси, характеризующейся более низкой температурой плавления, чем каждый из жиров в отдельности. При одних и тех же температурах содержание твердой фазы в смеси жиров меньше, чем в чистом какао-масле.

Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы, компоненты *A* и *B* которой могут образовать неустойчивое соединение *AB*, плавящееся с разложением, т.е. *инконгруэнтно*, приведена на рис. 4.29.

## 4.12. Трехкомпонентные гетерогенные системы

### 4.12.1. Условия равновесия в трехкомпонентных системах

Для трехкомпонентных систем правило фаз Гиббса записывается так:

$$f = 3 - \Phi + 2 = 5 - \Phi. \quad (4.33)$$

Из него следует, что при  $f = 0$ , т.е. при строго определенных  $P$ ,  $T$  и составе фаз (нонвариантная система) одновременно могут существовать пять равновесных фаз: подобное состояние по аналогии с тройной точкой (см. однокомпонентные системы) следует называть «*пятерной*» точкой.

При изменении любого из параметров: температуры, давления или состава исчезает одна из фаз: в равновесии остаются четыре фазы и у системы появляется одна степень свободы ( $f = 1$ ), т.е. в определенных пределах без изменения числа фаз можно изменять один из параметров. Подобная система реализуется, когда три ограниченно растворимых друг в друге компонента образуют три самостоятельные фазы (в каждой из этих трех фаз частично растворены два других компонента), четвертой фазой служит пар.

При изменении температуры изменяется взаимная растворимость компонентов и может возникнуть состояние, когда один из компонентов неограниченно растворится в двух других. Тогда одна из жидких фаз исчезает. Число степеней свободы становится равным двум ( $f = 3 - 3 + 2 = 2$ ), это означает, что без изменения числа фаз в определенных пределах можно изменять два параметра.

Если все три компонента неограниченно растворимы друг в друге, то система становится двухфазной: жидкий раствор и пар. В итоге число степеней свободы оказывается равным:

$$f = 3 - 2 + 2 = 3,$$

т.е., не изменяя числа фаз, можно изменять концентрации двух компонентов и температуру или концентрации двух компонентов и давление.

Если же не принимать во внимание паровую фазу, то двухфазная конденсированная система может образоваться только при наличии ограниченно растворимых жидких или твердых компонентов. Такие системы можно рассматривать как состоящие из двух компонентов, определяющих природу фаз, и третьего компонента, который распределяется между этими двумя фазами. Влиянием давления в области небольших его изменений можно пренебречь, и тогда число степеней свободы равно двум ( $f = 3 - 2 + 1 = 2$ ), т.е., не изменяя числа фаз, можно изменять два независимых параметра, например, концентрацию одного из компонентов и температуру. При постоянной температуре можно произвольно изменять только концентрацию одного из компонентов.

#### 4.12.2. Построение диаграмм состояния трехкомпонентных систем

Состав *двухкомпонентной системы* можно было представить точкой на оси составов, а любое свойство системы откладывать на оси ординат и тем самым получать *плоские диаграммы* (так мы поступали ранее). Состав трехкомпонентной системы можно передать точкой на плоскости, а любое свойство системы ( $P$ ,  $T$  и т. п.) откладывать по оси аппликат, таким образом, диаграммы трехкомпонентных систем *объемные*, они изображаются в трехмерном пространстве.

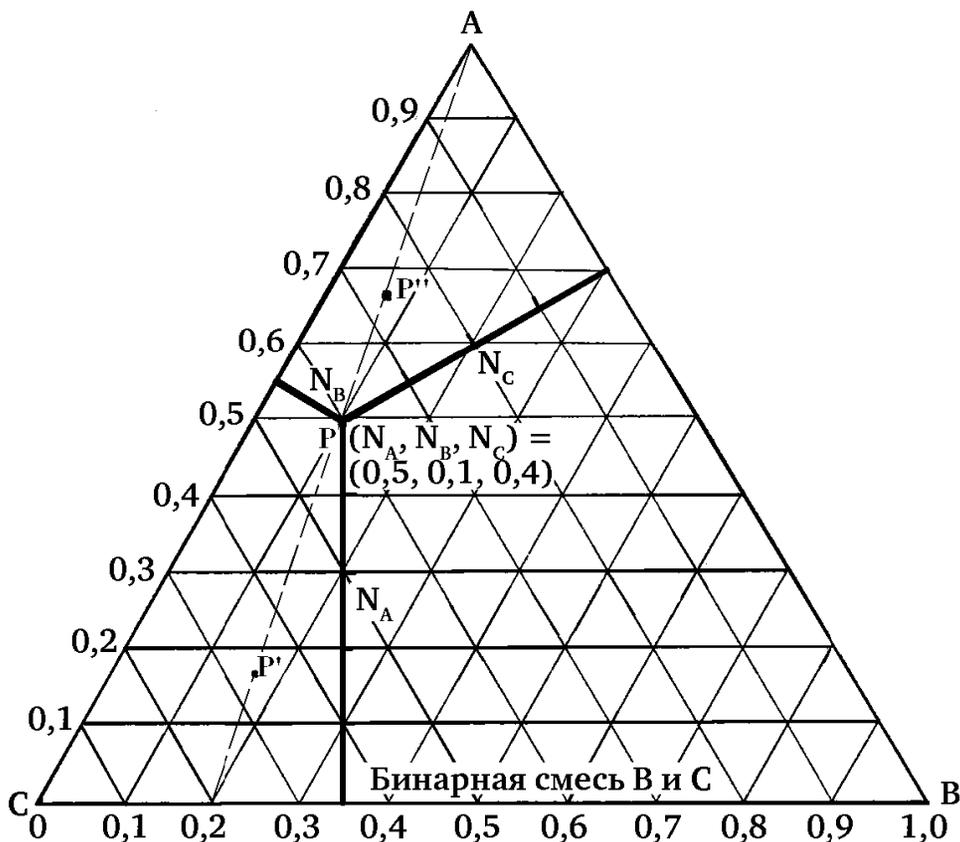
Сначала научимся выражать состав трехкомпонентной системы на плоскости. Пусть система состоит из компонентов  $A$ ,  $B$  и  $C$ , их молярные доли в сумме должны составлять единицу:  $X_A + X_B + X_C = 1$ . Следовательно, мы должны построить такую диаграмму, которая автоматически гарантировала бы выполнение этого условия. Как впервые показал Гиббс, требуемое свойство имеет равносторонний треугольник. Из элементарной геометрии известно, что сумма расстояний от любой точки до трех сторон равна высоте треугольника<sup>1</sup>. На рис. 4.30 это проиллюстрировано для равностороннего треугольника с высотой 1. Если молярные доли  $X_A$ ,  $X_B$  и  $X_C$  изобразить тремя расстояниями по вертикали до сторон треугольника, то смесь любого состава можно представить в виде точки внутри треугольника.

Сторона  $AB$  соответствует  $X_C = 0$ , то же справедливо для двух других сторон. Таким образом, три стороны треугольника соответствуют трем бинарным системам ( $A, B$ ), ( $B, C$ ) и ( $C, A$ ). Стороны треугольника делят

<sup>1</sup> Иногда применяют метод Розебума, согласно которому, сумма отрезков, проведенных из одной точки внутри равностороннего треугольника параллельно его сторонам, равна стороне треугольника, которая принимается за 1 или 100. Оба этих метода приводят к одинаковому результату, так как и стороны, и высоты равностороннего треугольника пропорциональны друг другу.

на 100 (или 10) частей и через точки деления проводят прямые, параллельные соответствующим сторонам.

Представим треугольник (рис. 4.30), размеченный такими линиями, тогда высота над основанием представляет собой молярную долю компонента, указанного у противоположной вершины. Так, на рисунке точка  $P$  соответствует молярным долям компонентов:  $X_A = 0,50$ ,  $X_B = 0,10$ ,  $X_C = 0,4$ .



**Рис. 4.30. Представление состава трехкомпонентной системы в виде треугольника Гиббса**

Важное свойство треугольной диаграммы заключается в смысле прямой линии, связывающей вершину с точкой на противоположной стороне (см. рис. 4.30). Любая точка на указанной линии соответствует составу с постепенным возрастанием количества  $A$  при переходе от  $P'$  через  $P$  к  $P''$ , но смысл состоит в том, что  $B$  и  $C$  остаются в той же начальной пропорции. Это обусловлено свойствами подобных треугольников. Поэтому, если мы хотим представить изменение состава системы при добавлении в нее компонента  $A$ , необходимо лишь провести линию из вершины  $A$  в точку на  $BC$ , соответствующую составу начальной бинарной системы. Любая тройная система, образующаяся при добавлении  $A$ , будет соответствовать некоторой точке на этой линии.

Приведем и другие закономерности, связанные с представлением состава на треугольной диаграмме:

1) при движении точки, характеризующей состав системы, в сторону от вершины треугольника концентрация компонента, соответствующего этой вершине, уменьшается. Например, движение по линии  $AP'P''$  в направлении к основанию треугольника означает уменьшение содержания компонента  $A$ ;

2) любая прямая, параллельная стороне треугольника, противоположной данной вершине, представляет собой линию постоянной концентрации компонента, которому эта вершина соответствует.

Перпендикуляры к плоскости треугольника образуют координату любого свойства системы — температуры плавления или кипения, давления пара, плотности, поверхностного натяжения и т. п. Таким образом, трехмерная диаграмма, например, «состав — температура», представляется в виде прямой трехгранной призмы, основанием которой служит равносторонний треугольник состава, а ее высотой — ось, на которой откладываются значения температуры, давления и т. п.

#### 4.12.3. Ограниченно смешивающиеся жидкости

В качестве диаграммы фазового равновесия трехкомпонентной системы рассмотрим диаграмму ограниченно растворимых жидкостей в координатах «температура — состав трехкомпонентной системы». Хорошим примером такой системы является смесь «вода — хлороформ — уксусная кислота». Вода и уксусная кислота смешиваются друг с другом в любых соотношениях, то же относится и к смесям уксусной кислоты и хлороформа. Вода и хлороформ смешиваются друг с другом лишь ограниченно.

Что произойдет в системе, если мы смешаем все три жидкости? Как уже отмечалось, соответствующая фазовая диаграмма должна изображаться объемной фигурой: в основании ее треугольник составов, а по оси аппликат ( $z$ ) — температура. Пользоваться такой диаграммой на практике неудобно: и представлять ее *наглядно* на плоском рисунке, и рассматривать процессы, происходящие в трехкомпонентной системе, практически невозможно. По этой причине обычно пользуются отдельными сечениями диаграммы — изотермами (как в картографии для наглядного представления рельефа местности приводят на картах линии одинаковой высоты). Такая плоская диаграмма (изотерма) системы «вода — хлороформ — уксусная кислота» *при комнатной температуре* приведена на рис. 4.31.

Диаграмма показывает, что бинарные смеси «хлороформ — уксусная кислота» и «вода — уксусная кислота» образуют однофазные системы, но смесь «вода — хлороформ» (нижняя сторона треугольника) имеет однофазную область по концам и двухфазную область при промежуточных концентрациях. Последнее аналогично тому, что было подробно рассмотрено нами ранее для равновесия ограниченно растворимых бинарных систем (см. параграф 4.7).

Можно предположить, что добавление уксусной кислоты к двухфазной системе будет способствовать взаимной растворимости воды и хло-

роформа: уксусная кислота растворяется в обеих жидкостях. В итоге при добавлении достаточно большого количества уксусной кислоты должна образоваться однофазная система. Рис. 4.31 подтверждает это положение: при достаточно высокой концентрации кислоты система переходит в однофазную область при любом начальном соотношении хлороформа и воды.

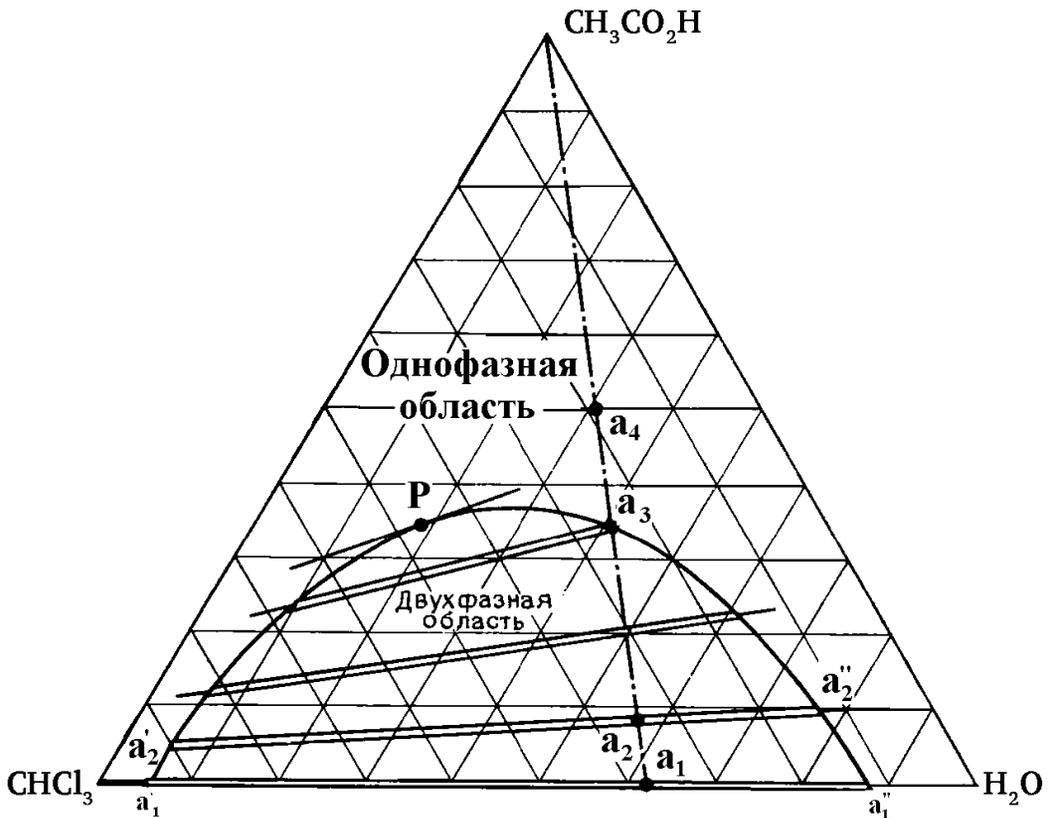


Рис. 4.31. Диаграмма трехфазной системы «вода — уксусная кислота — хлороформ» при 293 К

Более детально это видно при исследовании линии  $a_1a_2a_3a_4$ . Начнем с бинарной смеси состава  $a_1$ . В данной точке система состоит из двух жидких фаз: насыщенного раствора воды в хлороформе (состава  $a'_1$ ) и насыщенного раствора хлороформа в воде (состава  $a''_1$ ). Соотношение количеств обеих фаз можно определить по правилу рычага — оно равно отношению отрезков  $a'_1a_1 / a_1a''_1$ .

Добавление уксусной кислоты сдвигает состав системы вдоль линии, соединяющей точку  $a_1$  с вершиной. В точке  $a_2$  раствор по-прежнему двухфазный, но в составы фаз другие: в хлороформной фазе стало больше воды (фаза в точке  $a'_2$ ), а в водной фазе — больше хлороформа (фаза в точке  $a''_2$ ): уксусная кислота помогает растворяться обоим этим веществам друг в друге. Заметим, однако, что уксусной кислоты больше в водной фазе, чем в хлороформной ( $a''_2$  ближе к вершине, соответствующей уксусной кислоте, чем  $a'_2$ ). В точке  $a_3$  мы имеем все еще две фазы, но фазы, богатой хлороформом, осталось лишь следовое количество.

Дальнейшее добавление кислоты приводит к тому, что фазы приобретают одинаковый состав и система становится гомогенной. Далее в любой точке прямой мы имеем лишь однофазную систему (например, в точке  $a_4$ ).

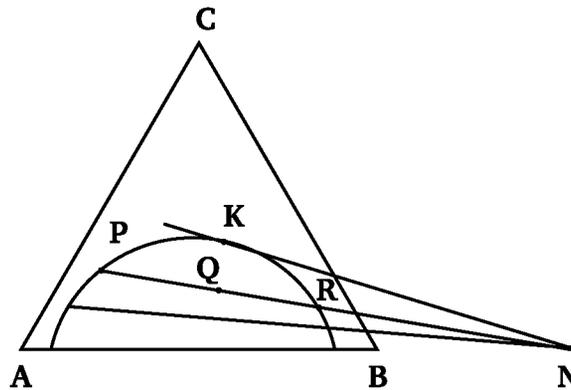


Рис. 4.32. Применение правила Тарасенкова для определения точки пересечения нод  $X$

Если соединить составы всех равновесных фаз (при данной температуре), то можно получить так называемую **бинодальную кривую**, ограничивающую гетерогенную область. Линии, соединяющие равновесные составы:  $a'_1a''_1$ ,  $a'_2a''_2$  и т. д. называют **коннодами**. Как видно из рисунка, конноды по мере увеличения концентрации третьего компонента сокращаются и при некотором составе превращаются в точку — **критическую точку растворения** (точка  $P$  на рис. 4.32).

Установлено (**правило Тарасенкова**), что на диаграммах некоторых систем конноды пересекаются в одной точке ( $N$ ), лежащей на продолжении стороны треугольника состава, соединяющей углы, отвечающие ограниченно смешивающимся жидкостям. Пользуясь этим правилом, можно найти составы равновесных фаз (провести все конноды) и положение критической точки: для этого достаточно определить составы равновесных фаз только при каком-либо одном составе системы. Если состав системы определяется точкой  $Q$ , а составы равновесных фаз отвечают точкам  $P$  и  $R$ , то, проводя прямую линию через эти точки до пересечения с продолжением стороны треугольника  $AB$ , получают искомую точку  $N$ . Прямые линии, проведенные из этой точки и пересекающие гетерогенную область, определяют положение всех других коннод. Проведя касательную к бинодальной кривой, можно узнать состав в критической точке растворения  $K$ . Следует лишь помнить, что правило Тарасенкова для многих систем не выполняется.

Кроме рассмотренной системы с одной парой ограниченно растворимых жидкостей (см. рис. 4.31) встречаются и другие случаи ограниченного растворения трех жидкостей:

1) системы с двумя парами ограниченно растворимых жидкостей (рис. 4.33, б), например,  $n$ -гептан ( $A$ ) — анилин ( $B$ ) — метилциклогексан ( $C$ );

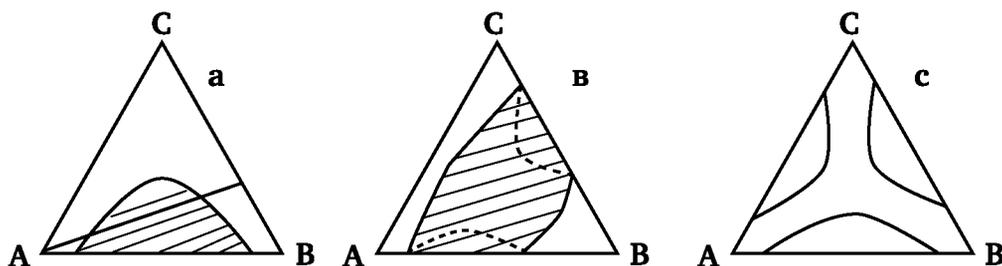
2) системы с тремя парами ограниченно растворимых жидкостей (рис. 4.33, в), например, этиленгликоль (А) — лауриловый спирт (В) — нитрометан (С).

Наиболее распространены системы первой группы.

Системы с двумя парами частично смешивающихся жидкостей (диаграмма на рис. 4.33, б) в зависимости от температуры могут иметь две независимые гетерогенные области — области расслоения (на диаграмме они ограничены пунктирными кривыми — бинодалями), или две независимые гомогенные и одну гетерогенную области (она заштрихована). В большинстве случаев размеры гетерогенных областей таких систем уменьшаются с повышением температуры.

Системы с тремя парами ограниченно смешивающихся компонентов (диаграмма на рис. 4.33, в) встречаются редко. В зависимости от температуры их состояние может сильно изменяться, в частности могут появляться области сосуществования трех равновесных фаз.

Экспериментально бинодальные кривые, ограничивающие гетерогенные области трехкомпонентных систем, обычно получают *методом титрования* (или методом секущих). Для его осуществления готовят смеси различного состава (обычно из растворимых друг в друге жидкостей: уксусная кислота и хлороформ, как в рассмотренном примере) и титруют каждую из них третьим компонентом (водой) до помутнения (расслаивание) или осветления (гомогенизация) смеси. Таким путем определяют составы, соответствующие точкам на бинодальной кривой, далее их соединяют и получают всю кривую.



**Рис. 4.33. Примеры диаграмм состояния трехкомпонентных систем с ограниченно растворимыми компонентами. Заштрихованные участки — гетерогенные области системы**

Метод титрования позволяет построить бинодальную кривую, но не дает возможности определить составы равновесных фаз и провести соединяющие их конноды<sup>1</sup>.

Для построения коннод, т.е. определения составов равновесных фаз, используют так называемый *аналитический метод*. При его проведении гетерогенную смесь разделяют на сосуществующие равновесные

<sup>1</sup> Следует напомнить, что любая точка конноды внутри гетерогенной области не только определяет состав данной системы, но и делит конноду на части, отношение которых обратно пропорционально отношению количеств равновесных фаз (правило рычага).

фазы (фазу компонента *A* и фазу компонента *B*) и подвергают их анализу. Далее применяют правило Тарасенкова (если оно выполняется) или проводят аналогичные измерения со смесями других составов.

Примером *кристаллизации* из растворов многокомпонентных систем может служить процесс кристаллизации сахарозы. Для нахождения оптимальных параметров кристаллизации необходимо строить фазовые диаграммы трехкомпонентных систем «сахароза — вода — несахара» при различных температурах.

Аналогичные примеры встречаются в микробиологических производствах молочной, лимонной, итаконовой кислот и глюконата кальция. Так, процесс кристаллизации используют на стадии очистки лимонной кислоты от глюконовой, а также других органических и минеральных примесей добавлением извести. Кальциевые соли лимонной и щавелевой кислот выпадают в осадок при температурах ниже 95°C, а глюконат кальция остается при этом в растворе. Процесс кристаллизации используют для отделения лактата кальция от маточных растворов (сброженное сусло), содержащих большое количество взвешенных и растворенных примесей.

#### 4.12.4. Закон распределения. Экстракция

Если в систему, состоящую из двух взаимно нерастворимых жидкостей (два слоя насыщенных растворов), добавить третий компонент, то он определенным образом распределится в этих слоях. Например, если в систему, содержащую водный и хлороформный слои, добавить уксусную кислоту, то она растворится в обоих слоях и в результате установится динамическое равновесие между этими слоями. При постоянстве температуры и давления условием установления равновесия будет равенство химических потенциалов третьего компонента ( $\mu_3$ ) в обеих фазах I и II:

$$\mu_3^I = \mu_3^{II}. \quad (4.34)$$

Из термодинамического анализа фазового равновесия в рассматриваемой системе вытекает, что при данных температуре и давлении отношение активностей третьего компонента (уксусной кислоты) в фазах постоянно:

$$\frac{a_3^I}{a_3^{II}} = K_a. \quad (4.35)$$

Равенство (4.35) является выражением так называемого **закона распределения**: отношение равновесных активностей третьего компонента в двух взаимно нерастворимых жидкостях при постоянной температуре есть величина постоянная.  $K_a$  называют **термодинамической константой распределения**. Константа распределения  $K_a$  зависит от температуры и природы всех веществ, образующих равновесную систему, но не зависит от концентрации распределяемого вещества.

При малых концентрациях (в области предельно разбавленных растворов), когда коэффициенты активности в фазах можно принять за единицу, активности заменяют концентрациями (закон Берглю — Нернста):

$$\frac{C_3^I}{C_3^{II}} = K_C. \quad (4.36)$$

Отношение равновесных концентраций третьего компонента в двух взаимно нерастворимых жидкостях при постоянной температуре называют *коэффициентом распределения*. Понятно, что в области предельно разбавленных растворов  $K_a \approx K_C$ , а при произвольных концентрациях коэффициент распределения перестает быть константой и зависит не только от температуры и природы компонентов системы, но и от концентрации (от нее зависят коэффициенты активности) раствора. Если в равновесии находятся органическая и водная фазы, то коэффициент распределения принято выражать через отношение равновесной концентрации распределяемого вещества в органической фазе (CI) к его концентрации в водной фазе (CII).

В. Нернст и Н. А. Шилов установили, что закон распределения в приведенном выше виде применим лишь в тех случаях, когда распределяемое вещество в каждой из равновесных фаз находится в одинаковом молекулярном состоянии. При его диссоциации или ассоциации устанавливается сложное равновесие между простыми и ассоциированными молекулами или ионами в пределах каждой фазы. Для таких случаев закон распределения обычно выражают уравнением

$$K_C = \frac{C_3^I(1 - \alpha^I)}{C_3^{II}(1 - \alpha^{II})}, \quad (4.37)$$

где  $\alpha^I$  и  $\alpha^{II}$  — степень диссоциации или ассоциации распределяемого вещества в органической и водной фазах соответственно.

Изучая отклонения систем от закона распределения и применяя уравнение (4.37), можно определить коэффициенты активности, степень диссоциации или ассоциации распределяемого вещества.

*Экстракцией* называют процесс извлечения вещества, растворенного в одном растворителе, другим растворителем, который практически не смешивается с первым и лучше растворяет извлекаемое вещество. Извлекающую фазу, в которую переходит вещество в ходе экстракции, называют *фазой экстрагента*, а фазу, из которой вещество извлекается, — *фазой рафината*.

Экстракцию широко применяют в пищевой промышленности для извлечения из растительного сырья масел, витаминов и других веществ.

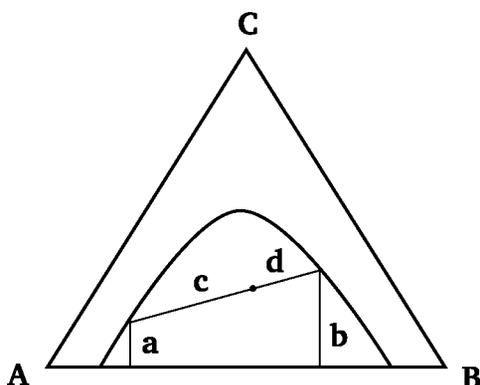
Экстракция основана на законе распределения: извлечение вещества тем полнее, чем сильнее коэффициент его распределения отличается от единицы. Экстракция может быть *однократной*, когда экстра-

гент добавляется в один прием, и *дробной* — добавление экстрагента проводится порциями, в несколько приемов.

После добавления экстрагента, встряхивания и отстаивания проводят разделение фаз, далее из фазы экстрагента извлекают (например, путем дистилляции) интересующий нас продукт или используют ее без выделения. Так, путем экстракции маслом извлекают витамины из органического сырья, а масло используют далее как витаминизированный пищевой продукт.

Если экстракция происходит вследствие химической реакции между экстрагентом и экстрагируемым веществом, то ее можно количественно описать с помощью уравнения реакции экстракции. Это характерно для извлечения неорганических солей, кислот, оснований.

В системах с тремя жидкими компонентами, когда один из них распределяется между двумя другими, ограниченно растворимыми жидкостями, для расчета экстракционных равновесий широко используют треугольные диаграммы состава. По такой диаграмме (рис. 4.34) коэффициент распределения равен отношению концентраций распределяемого вещества  $C$  в фазах экстрагента  $B$  и рафината  $A$ , выражается соотношением отрезков  $b/a$ . Чем сильнее наклон конноды, тем больше коэффициент распределения и тем глубже однократная экстракция.



**Рис. 4.34. Графическое изображение экстракции на диаграмме фазового равновесия трехкомпонентной системы**

Из диаграммы видно, что коэффициент распределения зависит от состава фаз: при приближении к критической точке растворения и, соответственно, к одинаковым составам сопряженных фаз коэффициент распределения стремится к единице независимо от его значения при более низких концентрациях.

Количества (массы) экстракта и рафината можно рассчитать по правилу рычага:

$$\frac{M_{\text{Э}}}{M_{\text{Р}}} = \frac{c}{d}$$

Продукты высокой степени экстракционной очистки получают путем проведения повторных операций введения экстрагента в рафи-

нат и последующей промывки экстрактов. Осуществляют такие операции в специальных аппаратах — *экстракторах* (непрерывных) различных конструкций.

Экстракцию из растворов применяют для разделения близко кипящих жидкостей или жидкостей с относительно малой летучестью паров и высокой температурой кипения.

В некоторых случаях разделение перегонкой вообще невозможно из-за деструкции веществ при высокой температуре. Например, очень трудно и неэкономично выделять перегонкой уксусную кислоту из разбавленных растворов. Если же к водному раствору уксусной кислоты прибавить небольшое количество этилацетата, который в воде растворяется ограниченно, но очень хорошо растворяет уксусную кислоту, то после перемешивания и отстаивания смесь разделяется на два слоя. Один слой содержит воду с ничтожно малым количеством уксусной кислоты, а другой — является концентрированным раствором уксусной кислоты в этилацетате.

Пенициллин и ряд других антибиотиков нельзя концентрировать выпариванием из разбавленных растворов, так как это приведет к разрушению данных веществ. Для получения концентрированных растворов антибиотиков проводят экстракцию бутил- и этилацетатом.

Экстракцию широко используют для выделения из водных растворов соединений таких металлов, как уран, торий, гафний, тантал, ниобий, галлий.

Многие микроорганизмы (кормовые дрожжи) могут выращиваться на углеводородном сырье — на жидких парафинах ( $C_{11}$ — $C_{14}$ ). Парафины предварительно должны быть освобождены от ароматических соединений. Деароматизация проводится избирательной жидкостной экстракцией. В качестве селективных растворителей применяют триэтиленгликоль, фурфурол. Это позволяет снизить содержание ароматических углеводородов до 0,05—0,01%. Растворитель легко регенерируется.

Стадия экстракции предусмотрена в технологической схеме получения жиров из клеточной биомассы. Высушенная биомасса смешивается с органическим растворителем. При этом получают два продукта — обезжиренную микробную биомассу и раствор биожира в растворителе. Затем перегонкой биожир отделяют от растворителя. Растворитель проходит систему очистки и ректификации, поле чего используется повторно.

Экстракция применяется при удалении воска из сока сахарного тростника.

## Контрольные вопросы и задания

1. Дайте определение понятия «растворы», приведите примеры.
2. Какой раствор называют идеальным?
3. Сформулируйте закон Рауля для компонента идеального раствора.

4. Что утверждает закон Рауля относительно понижения давления насыщенного пара растворителя в разбавленном растворе нелетучего вещества?

5. Перечислите и охарактеризуйте коллигативные свойства разбавленных растворов.

6. Приведите уравнение для расчета осмотического давления идеального раствора.

7. Каков физический смысл изотонического коэффициента  $i$  и как связан коэффициент  $i$  со степенью диссоциации растворенного вещества?

8. Сформулируйте первый и второй законы Коновалова.

9. Можно ли разделить перегонкой азеотропные смеси?

10. Температура кристаллизации бензола равна  $5,50^\circ\text{C}$ , а раствора, содержащего  $0,23$  г нелетучего вещества в  $40,5$  г бензола, равна  $5,25^\circ\text{C}$ . Теплота плавления бензола при температуре его кристаллизации составляет  $9,8$  кДж/моль. Определите молярную массу нелетучего вещества.

11. Раствор, содержащий  $0,3$  г нелетучего вещества в  $100$  г воды, кристаллизуется при температуре  $-0,04^\circ\text{C}$ . Криоскопическая константа воды равна  $1,86$ . Определите степень диссоциации растворенного вещества, если каждая его молекула распадается в растворе на два иона (молярная масса вещества  $M_T = 200$  г/моль).

12. Рассчитайте осмотическое давление (в паскалях)  $0,01$  М водного раствора сульфата натрия при температуре  $300$  К. Примите, что степень диссоциации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  равна единице.

13. Бензол и толуол образуют идеальный раствор. При температуре  $303$  К давление насыщенного пара бензола равно  $120,2$  мм рт. ст., а толуола —  $36,7$  мм рт. ст. Определите давление насыщенного пара раствора, образованного при смешивании  $100$  г бензола и  $100$  г толуола.

14. Давление пара веществ  $A$  и  $B$  при температуре  $323$  К равно соответственно  $4,666 \cdot 10^4$  и  $10,132 \cdot 10^4$  Па. Рассчитайте состав пара, равновесного с раствором, полагая, что раствор, полученный при смешивании  $0,5$  молей  $A$  и  $0,6$  моль  $B$ , является идеальным.

15. Нарисуйте треугольник Гиббса, определите состав системы в нескольких точках внутри треугольника.

16. Чем отличаются точки, лежащие внутри бинальной кривой, от точек снаружи?

17. Сформулируйте правило Тарасенкова. Как с его помощью определить составы равновесных фаз?

18. Как определить составы равновесных фаз в точке, лежащей внутри бинальной кривой?

19. В чем суть закона распределения? Зависит ли константа распределения  $K_a$  от состава системы, чем определяется?

20. Что называют экстракцией, экстрагентом, рафинатом? Приведите примеры использования экстракции в пищевой промышленности.

# Глава 5

## РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

### 5.1. Растворы электролитов и ионные равновесия

*Электролитами* называют вещества, которые при взаимодействии с растворителем подвергаются диссоциации на ионы и сообщают раствору способность проводить электрический ток. Растворы электролитов обладают повышенным осмотическим давлением, более высокими температурами кипения и более низкими температурами замерзания, чем равные им по концентрации растворы неэлектролитов (см. соответствующие параграфы в главе 2). Они также отличаются от растворов неэлектролитов пониженной растворимостью в них газов и (в случае водных растворов неорганических веществ) — более высоким поверхностным натяжением. Все эти эффекты непосредственно связаны с количеством кинетически независимых частиц, на которые распадаются молекулы электролита при диссоциации.

Например, децимоляльные растворы  $KCl$ ,  $K_2SO_4$ ,  $MgSO_4$  и  $K_3Fe(CN)_6$  понижают температуру замерзания воды соответственно на 0,35, 0,46, 0,25 и 0,53°C.

В зависимости от степени диссоциации электролиты условно делят на *слабые* и *сильные*. Слабые электролиты — вещества, которые распадаются на ионы лишь частично. Это обычно вещества, в которых диссоциации подвергается ковалентная связь: органические кислоты, основания и т. д. Основной характеристикой процесса диссоциации является *степень электролитической диссоциации*  $\alpha$  — отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул. Степень диссоциации зависит от природы растворителя, растворенного вещества, его концентрации, температуры.

Например, в системе вода — уксусная кислота устанавливается равновесие:



Для простоты исключают участие молекул воды:



Количественно этот процесс характеризуется концентрационной константой равновесия диссоциации (константа ионизации):

$$K_C = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}. \quad (5.1)$$

Здесь  $[H^+]$  и  $[CH_3COO^-]$  — равновесные концентрации ионов, моль/л;  $[CH_3COOH]$  — равновесная концентрация недиссоциированной кислоты, моль/л.

В общем виде для кислот, диссоциирующих два иона:

$$K_C = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}, \quad (5.2)$$

где  $[A^-]$  и  $[HA]$  — равновесные концентрация аниона и кислоты.

Взаимосвязь  $\alpha$  и  $K_C$  устанавливает **закон разбавления Освальда**, для подобного электролита он имеет вид

$$K_C = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}. \quad (5.3)$$

Для слабых электролитов можно считать, что  $(1 - \alpha) = 1$  и  $\alpha = \sqrt{\frac{K_C}{C}}$ , т.е. при увеличении концентрации электролита в 100 раз степень диссоциации уменьшается в 10 раз.

В отличие от  $\alpha$ ,  $K_C$  не зависит от концентрации электролита (в разбавленных растворах), а определяется только природой электролита, растворителя и температурой. Однако при  $C \geq 0,2$  моль/л число ионов в растворе увеличивается настолько, что за счет их взаимодействия константа  $K_C$  изменяется при изменении  $C$ . В этом случае для характеристики ионного равновесия следует использовать  $K_a$  — константу равновесия, выраженную через активности:

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}}, \quad (5.3)$$

где  $a_i$  — активность соответствующего вещества или иона, она связана с соответствующими концентрациями соотношением

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i. \quad (5.4)$$

Коэффициент активности ионов  $\gamma_i$  отражает тот факт, что из-за электростатического взаимодействия ионов между собой и молекулами растворителя наблюдается отклонение поведения растворов электролитов от закона Рауля (идеальности). На указанное отклонение влияют как катионы, так и анионы, и нет никаких способов учесть их влияние порознь (нельзя приготовить раствор, который содержал бы только катионы или только анионы). По этой причине ввели понятие среднего ионного коэффициента активности:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}. \quad (5.5)$$

Здесь  $\gamma^+$  — коэффициент активности катионов;  $\gamma^-$  — коэффициент активности анионов;  $\nu^+$  и  $\nu^-$  — стехиометрические числа катионов и анионов,  $\nu = \nu^+ + \nu^-$ . Так, для раствора  $K_2SO_4$   $\gamma^\pm = (\gamma_+^2\gamma_-^1)^{1/3}$ .

Теория сильных электролитов Дебая и Хюккеля позволяет вычислить  $\gamma^\pm$ . В основу этой теории положено представление об **ионной атмосфере** — избытке вокруг каждого иона (центрального иона) ионов противоположного знака — противоионов. Плотность ионной атмосферы максимальна в окрестностях иона и убывает при удалении от него, она зависит от концентрации электролита: чем концентрация выше, тем плотнее ионная атмосфера. Теория Дебая и Хюккеля дает уравнение для расчета среднего ионного коэффициента активности (**уравнение Дебая — Хюккеля**):

$$\lg \gamma_\pm = -A \cdot z_+ \cdot z_- \cdot I^{1/2}, \quad (5.6)$$

где  $A$  — константа, зависящая от диэлектрической проницаемости, плотности и температуры растворителя;  $z_i$  — заряды катиона и аниона;  $I$  — ионная сила раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2. \quad (5.7)$$

Для 1,1-зарядного электролита ( $KCl$ ,  $NaNO_3$  и т. д.)  $I = C$  — молярной концентрации. Тогда для водного раствора при 298 К:

$$\lg \gamma_\pm = -0,508\sqrt{C}. \quad (5.8)$$

Это уравнение справедливо лишь при малых концентрациях электролитов (до  $I \leq 0,05$  моль/л). Для более концентрированных растворов следует применять другие уравнения. Для большинства растворов-электролитов величины  $\gamma^\pm$  вычислены и табулированы. Из таблиц следует, что средние ионные коэффициенты активности электролитов зависят только от величины электростатического заряда ионов и практически одинаковы в растворах одинаковой ионной силы. Это положение иллюстрирует табл. 5.1.

Таблица 5.1

**Средние ионные коэффициенты активности сильных электролитов в водных растворах при 298К**

Ионная сила $I$	$\gamma^\pm$					
	KCl	KNO <sub>3</sub>	NaCl	NaClO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>	CdSO <sub>4</sub>
0,001	0,965	0,965	0,965	0,965	0,74	0,726
0,01	0,902	0,898	0,903	0,904	0,438	0,399
0,1	0,770	0,739	0,778	0,775	0,154	0,150
0,5	0,649	0,545	0,681	0,645	0,062	0,061
1,0	0,604	0,443	0,657	0,589	0,043	0,041

Как видно из табл. 5.1, эффективные концентрации электролитов в 1 М растворах KCl почти вдвое, а в случае CuSO<sub>4</sub> — в 25 раз ниже реальных, т.е. 1 М раствор соответствующего электролита проводит ток, понижает осмотическое давление, повышает температуру кипения так, если бы в растворе находился не 1 М данного вещества, а лишь 0,6 моля в случае KCl и 0,043 М в случае CuSO<sub>4</sub>.

Константа диссоциации слабых электролитов является фундаментальной характеристикой веществ. Она зависит от природы растворенного вещества, природы растворителя, ионной силы раствора и температуры. Для сравнения силы различных кислот соответствующие константы измеряют и приводят в таблицах для одинаковой ионной силы и температуры. При этом указывается растворитель, природа фонового электролита, обеспечивающего постоянство ионной силы, и температура. Например, большинство констант измерено в 0,1 М KCl или KNO<sub>3</sub> при 25°C. Однако весьма важны, так называемые физиологические условия, соответствующие ионной силе и температуре плазмы крови человека: 0,1 М NaCl и 37°C. Необходимым условием корректного измерения констант ионных равновесий является примерно десятикратный избыток фонового электролита по сравнению с концентрацией исследуемой кислоты. В таблицах приводят отрицательные логарифмы концентрационных констант диссоциации  $pK = -\lg K_c$ . При этом  $pK_1$  характеризует отщепление первого протона,  $pK_2$  — второго и т. д. В табл. 5.2 приведены данные по константам диссоциации некоторых важнейших пищевых кислот.

Сопоставление  $pK_1$  позволяет оценивать силу кислот: чем меньше  $pK$ , тем сильнее кислота. Как видно из таблицы, щавелевая кислота является примерно на порядок более сильной, чем лимонная, которая в свою очередь еще на порядок сильнее молочной и уксусной. Нетрудно видеть, что  $pK_3$  лимонной кислоты больше, чем  $pK_1$  уксусной, т.е. уксусная кислота является более сильной, чем монопротонированный анион лимонной кислоты HL<sup>2-</sup> (здесь символ L обозначает анион кислоты, полностью лишенной протонов, символ H — протон). Из данных таблицы также видно, что частичная замена воды на менее полярный растворитель снижает силу кислот. Глицин и сахароза являются более слабыми кислотами, чем вода (для воды  $pK_1 = 7,0$ ). Соответственно диссоциация этих соединений возможна лишь в высокощелочных растворах. Для сахарозы щелочность раствора столь высока, что ионная сила должна быть не меньше единицы.

Согласно определению, величина  $pK_1$  соответствует такому значению pH раствора, при котором степень нейтрализации данного протона равна 50%. Зная  $pK$ , нетрудно рассчитать содержание диссоциированных и недиссоциированных форм кислоты при любом pH. Современные компьютерные программы, например, программа SPECIES (Academic Software), по набору  $pK$  позволяют легко и быстро получить полную картину ионных равновесий в растворе данной кислоты.

Кафедра физической и коллоидной химии МГУПП участвовала в создании упомянутых программного обеспечения и компьютерных баз данных по константам ионных равновесий и широко использует их для моделирования пищевых, агрохимических и биологических систем. Ниже приведена подобная диаграмма для ионных равновесий в растворах лимонной кислоты (рис. 5.1). Как видно из рисунка, собственно лимонная кислота  $H_3L$  существует в растворе только при  $pH < 5$ . В области  $1,6 < pH < 5$  частицы  $H_3L$  находятся в равновесии с цитрат-ионами  $H_2L^-$ ,  $HL^{2-}$  и  $L^{3-}$ . Лишь при  $pH < 1,6$  электронейтральные частицы  $H_3L$  являются единственной формой лимонной кислоты в водном растворе. Таким образом, оптимальные условия для кристаллизации этого вещества предполагают создание кислой среды с  $pH < 1,6$ . Напротив, для выделения из раствора кристаллов тризамещенных калиевой или натриевой солей следует добавлением соответствующей щелочи добиться установления  $pH > 8$ .

Таблица 5.2

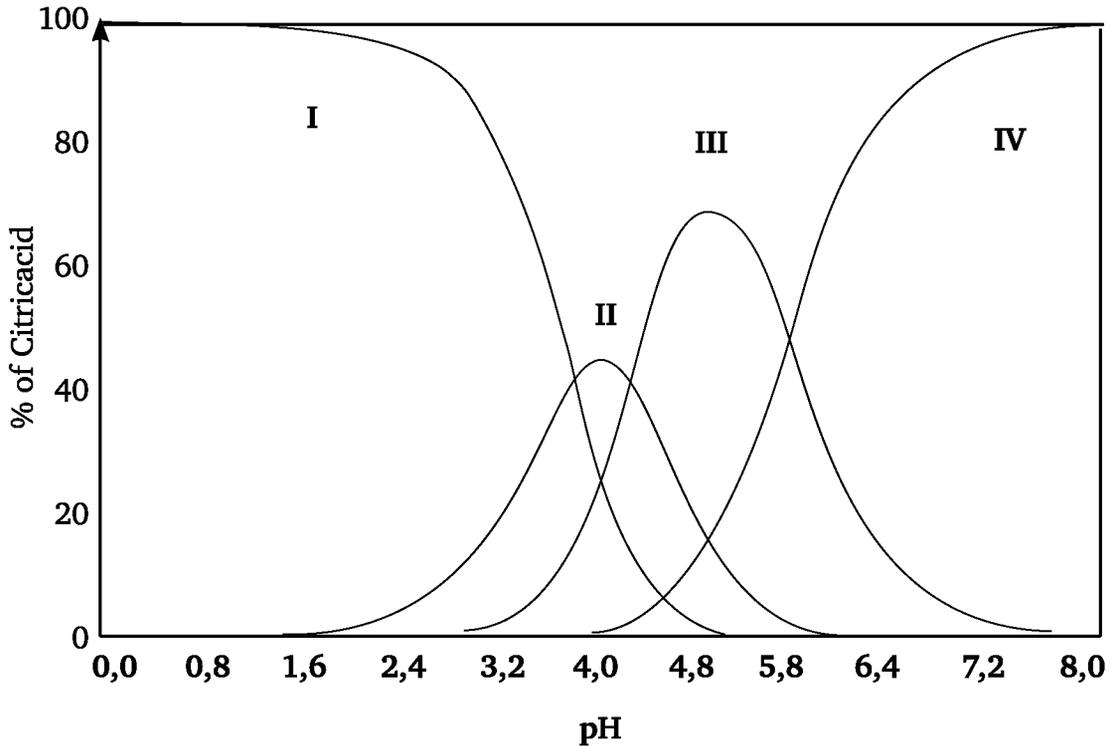
**Концентрационные константы диссоциации некоторых кислот в воде и смешанных растворителях**

Кислота	Условия измерения	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$
Уксусная	25°C, 0,1 М NaNO <sub>3</sub>	4,75		
	37°C, 0,15 М NaCl	4,53		
	25°C, 0,1 М NaNO <sub>3</sub> в смеси 75% диоксана и 25% воды	6,92		
Щавелевая	25°C, 0,1 М NaNO <sub>3</sub>	1,0	3,80	
	37°C, 0,15 М NaCl	1,41	3,76	
Молочная	25°C, 0,1 М NaCl	3,80		
	37°C, 0,15 М NaCl	3,67		
Лимонная	25°C, 0,1 М NaCl	2,90	4,34	5,68
	37°C, 0,15 М NaCl	—	4,29	5,60
Глицин	25°C, 0,1 М KCl	9,55		
	37°C, 0,15 М NaCl	9,21		
	37°C, 0,15 М NaClO <sub>4</sub> в смеси 40% этанола и 60% воды	9,65		
Сахароза	25°C, 1,0 М NaClO <sub>4</sub>	12,57	13,45	

Отмеченные для кислот закономерности справедливы также и для констант гидролиза и комплексообразования. В настоящее время под эгидой Международного Союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) фирмой *Academic Software* создана компьютерная база данных, охватывающая свыше 200 000 констант. Этот массив данных позволяет описывать равновесия в сложнейших многокомпонентных гомогенных растворах, а также в гетерогенных системах.

Константы равновесий комплексообразования, как отмечалось ранее, характеризуют сродство ионов друг к другу. В табл. 5.3 приведены константы образования (устойчивости) комплексных соединений

ML с участием некоторых биологически активных катионов (M символизирует ион металла, L — полностью депротонированный анион кислоты). Как видно из данных таблицы, железо (III) имеет большее сродство ко всем пищевым кислотам, чем цинк и кальций. В свою очередь цинк лучше взаимодействует с теми же кислотами по сравнению с кальцием.



**Рис. 5.1. Содержание равновесных ионных и молекулярных форм лимонной кислоты ( $H_3L$ ) в водном растворе (в %) при различных значениях pH:**

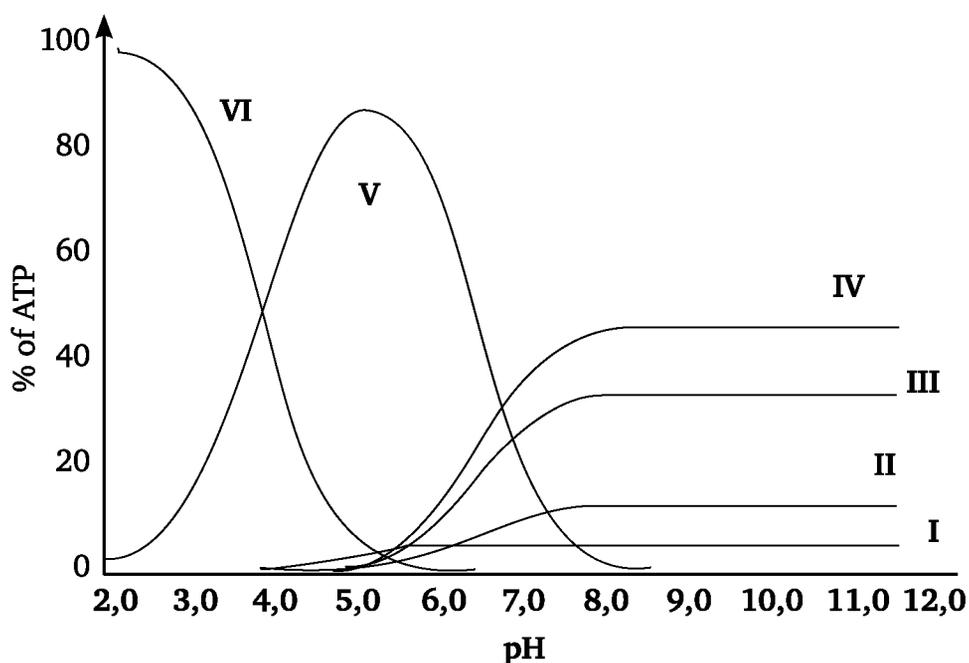
I —  $H_3L$ ; II —  $H_2L^-$ ; III —  $HL^{2-}$ ; IV —  $L^{3-}$  (получено с помощью программы SPECIES)

Среди кислот наибольшей комплексообразующей способностью обладает лимонная, а наименьшей — уксусная.

Следует, однако, помнить, что помимо комплексообразования в любом водном растворе протекает масса побочных конкурирующих реакций, например, гидролиза катионов и протонирования анионов кислот. Кроме того, согласно принципу Ле-Шателье, существенную роль играет соотношение компонентов, которое в пищевых и биологических системах может отличаться в десятки и сотни раз. Поэтому предсказать поведение того или иного катиона в многокомпонентной системе можно только на основе компьютерного анализа. Современное программное обеспечение, например, программа Species (*Academic Software*) позволяет это сделать. Для полного описания системы достаточно знать соответствующие константы парных взаимодействий катион — анион, произведения растворимости труднорастворимых компонентов изучаемой системы и задать общие концентрации веществ.

**Концентрационные константы устойчивости комплексных соединений некоторых кислот в воде при 298 К и ионной силе 0,1 М (KCl)**

Кислота	Катион	$\lg K_{(ML)}$
Уксусная	$Ca^{2+}$	0,57
	$Fe^{3+}$	3,23
	$Zn^{2+}$	1,14
Щавелевая	$Ca^{2+}$	1,46
	$Fe^{3+}$	7,53
	$Zn^{2+}$	3,46
Молочная	$Ca^{2+}$	0,92
	$Fe^{3+}$	—
	$Zn^{2+}$	1,67
Лимонная	$Ca^{2+}$	3,4
	$Fe^{3+}$	11,21
	$Zn^{2+}$	5,0
Глицин	$Ca^{2+}$	1,47
	$Fe^{3+}$	8,0
	$Zn^{2+}$	5,0

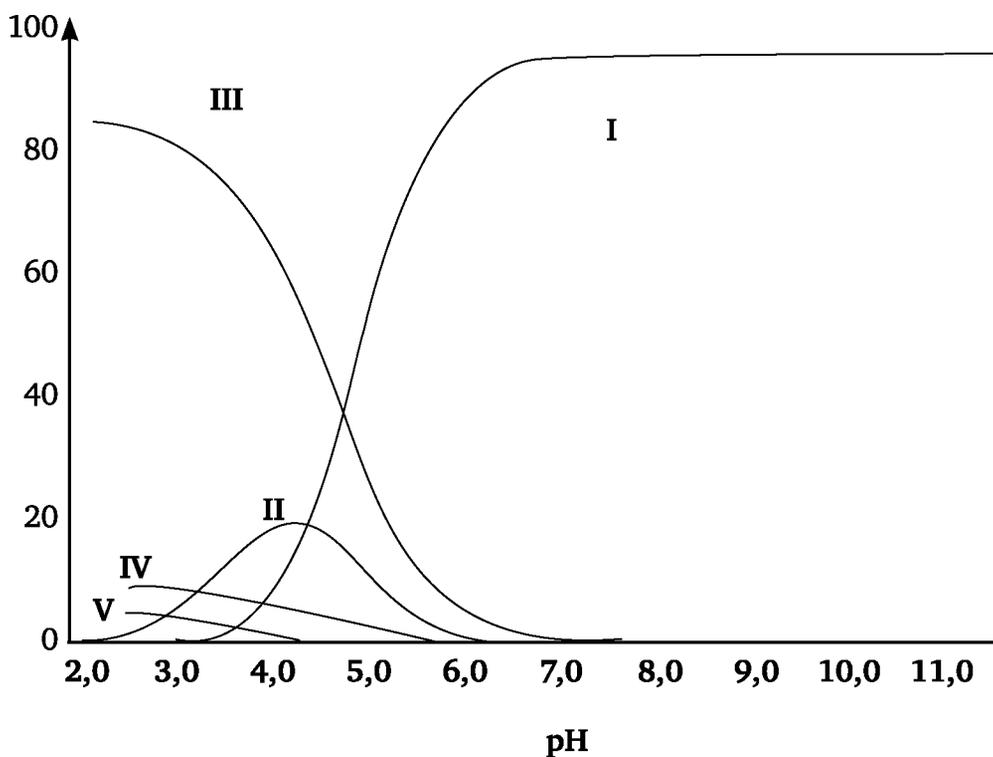


**Рис. 5.2. Зависимость концентраций основных ионных форм магния (в процентах от общего содержания магния) от pH в модельной биологической системе, содержащей магний — 0,156 ммоль/л; фосфокреатин ( $H_3L$ ) — 1,0 ммоль/л; фосфорную кислоту ( $H_3X$ ) — 2,0 ммоль/л; аденозинтрифосфат ( $H_4Y$ ) — 3,0 ммоль/л;  $Cl^-$  — 40 ммоль/л;  $K^+$  — 30 ммоль/л;  $Na^+$  — 60 ммоль/л в воде:**  
 I —  $[MgY]^{2-}$ ; II —  $[MgHY]^-$ ; III —  $[Mg]^{2+}$ ; IV —  $[MgL]^-$ ; V —  $[MgCl]^+$  (получено с помощью программы SPECIES)

На рис. 5.1 и 5.2 приведены такие диаграммы для биологической системы, включающей магний (0,156 ммоль/л), калий (30 ммоль/л),

натрий (60 ммоль/л), фосфат-ион (2 ммоль/л), аденозинтрифосфат, АТФ (3 ммоль/л), креатин (1 ммоль/л) и хлор-ион (40 ммоль/л). Графическое отображение одновременно всех равновесных форм такой системы довольно громоздко, поэтому целесообразно представлять его в виде диаграмм для отдельных компонентов, например, для АТФ или магния.

Как видно из рис. 5.2, АТФ взаимодействует с катионами только в нейтральных и щелочных растворах ( $\text{pH} = 5\text{--}12$ ). При этом, несмотря на многократный избыток ионов калия и натрия, примерно 40% молекул АТФ остаются «свободными» в виде частиц  $\text{L}^{4-}$ . При  $\text{pH} < 9$  начинается присоединение протона к аниону АТФ, что приводит к разрушению комплексов с металлами. В области  $\text{pH} = 5$  в растворе преобладает монопротонированный анион АТФ ( $\text{HL}^{3-}$ ), а при  $\text{pH} = 2$  — бипротонированная частица ( $\text{H}_2\text{L}^{2-}$ ).



**Рис. 5.3. Зависимость концентраций основных ионных форм аденозинтрифосфорной кислоты  $\text{H}_4\text{ATP}$  (в процентах) от  $\text{pH}$  в модельной биологической системе, содержащей магний — 0,156 ммоль/л; фосфокреатин ( $\text{H}_3\text{L}$ ) — 1,0 ммоль/л; фосфорную кислоту ( $\text{H}_3\text{X}$ ) — 2,0 ммоль/л; аденозинтрифосфат — 3,0 ммоль/л;  $\text{Cl}^-$  — 40 ммоль/л;  $\text{K}^+$  — 30 ммоль/л;  $\text{Na}^+$  — 60 ммоль/л в воде:**

I —  $[\text{MgY}]^{2-}$ ; II —  $[\text{KY}]^{3-}$ ; III —  $[\text{NaY}]^{3-}$ ; IV —  $[\text{Y}]^{4-}$ ; V —  $[\text{HY}]^{3-}$ ; V —  $[\text{H}_2\text{Y}]^{2-}$   
(получено с помощью программы SPECIES)

Магний (рис. 5.3) при  $\text{pH} > 7$  почти полностью связан с АТФ в виде частиц  $\text{MgL}^{2-}$ . При  $2 < \text{pH} < 6$  образуется также монопротонированная форма комплекса магния с АТФ:  $\text{MgHL}^-$ . Одновременно появляются комплексы магния с креатином, а при  $\text{pH} < 4$  — хлор-ионом. Однако

бóльшая часть ионов магния при  $pH < 5$  оказывается в «свободном» состоянии в виде  $Mg^{2+}$ .

Подобный анализ чрезвычайно важен для пищевых систем. Он позволяет, например, определить, что согласно существующим ГОСТам на водку допустимое содержание ионов алюминия в продукте (0,005 ммоль/л) и  $pH$  ( $pH < 7,8$ ) не гарантируют отсутствия коллоидных помутнений, вызываемых образованием гидроксида алюминия. Моделирование гомогенных и гетерогенных равновесий в системе «оксалат кальция — сильная кислота» позволяет определить оптимальные значения  $pH$  растворения «пивного камня» (оксалат кальция составляет около 50% пивного камня).

Эффективная очистка сахарного сиропа от соединений кальция методом ионного обмена возможна, если предварительно «смоделированы» формы нахождения кальция в растворе, поскольку, например, взаимодействуя с присутствующими в сиропе примесями лимонной кислоты, кальций из  $Ca^{2+}$  превращается в анион  $CaL^-$  и не может быть удален на катионите.

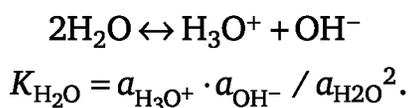
Огромную роль в пищевых системах играют ионы железа. Нередко они катализируют нежелательные процессы окислительной деструкции масел и маслосодержащих продуктов. Комплексообразование позволяет заблокировать железо непосредственно в пищевой продукции, снизив его каталитическую активность. Соответственно оптимальные соединения и условия для такой блокировки могут быть получены также на основании моделирования.

Важным элементом ионных равновесий в пищевых системах является водородный показатель  $pH$ , характеризующий как сам пищевой продукт, так и условия его усваивания организмом. **Водородный показатель  $pH$**  — это десятичный логарифм активности ионов водорода, взятый с отрицательным знаком:

$$pH = -\lg a_{H_3O^+}.$$

Например,  $pH$  лимонного сока приблизительно равен 2,5, а томатного — 4,5—5. Для сухих вин характерны значения  $pH = 3—4$ , а для пива — 4,5—5;  $pH$  желудочного сока человека колеблется от 1 до 3, а крови — в пределах 7,3—7,4.

Кислотно-основные свойства растворов кислот и оснований связаны с собственной диссоциацией растворителя. Для воды:



Поскольку активность воды в водных растворах практически постоянна, то

$$a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-} = K_{H_2O} \cdot a_{H_2O}^2 = K_w$$

или в логарифмической форме:

$$\lg K_w = \lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lg a_{\text{OH}^-}.$$

$K_w$  называют ионным произведением воды. Эта величина зависит от температуры и ионной силы растворенного электролита. При 298 К в чистой воде  $K_w = 1,01 \cdot 10^{-14}$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>. Тогда

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Обычно размерность ионного произведения (моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>) не указывается. С повышением температуры  $K_w$  возрастает.

Многие неводные растворители также могут диссоциировать на ионы и имеют ионные произведения. Ионные произведения для ледяной уксусной кислоты, метанола и этанола составляют при 298 К соответственно  $3,6 \cdot 10^{-15}$ ,  $2,0 \cdot 10^{-17}$  и  $8,0 \cdot 10^{-20}$ .

Десятичный логарифм ионного произведения растворителя, взятый с отрицательным знаком, называют показателем ионного произведения. Он определяет шкалу кислотности растворов, выраженную в единицах pH.

Как видно, шкала кислотности воды составляет 14 единиц, что позволяет характеризовать кислотность растворов от 1 М раствора ионов H<sup>+</sup> до 1 М растворов OH<sup>-</sup>. Однако возможны значения pH < 0 и pH > 14. Если pH = -1, то активность ионов водорода равна 10, т.е. имеется ~10 М раствор сильной кислоты. Если pH = 15, то система представляет собой ~10 М раствор щелочи.

Коэффициенты активности  $\gamma$  растворов сильных кислот с ростом концентрации кислоты сначала уменьшаются, а потом возрастают и становятся больше единицы. Таким образом, 0,1 М раствор соляной кислоты ведет себя так, как если бы в растворе присутствовало 0,796 моля кислоты, а 3 М раствор той же кислоты имеет свойства 4 М раствора. Так, для 1 М раствора HCl коэффициент активности равен 0,809, для 2 М — 1,009, а для 3 М — 1,316; для 3 М HClO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> — соответственно 1,44 и 0,909. Соответственно pH-метр, измеряющий, как известно, активность ионов водорода и калиброванный по 0,0001 М раствору HCl (pH = 4, ионная сила ~ 0;  $\gamma = 1$ ), для 0,1 М раствора соляной кислоты покажет pH ~ 1,09, а не 1,00, так как ионная сила измеряемого раствора равна 0,1 М и коэффициент активности  $\gamma$  отличается от единицы.

При оценке кислотности в неводных растворителях следует учитывать шкалу кислотности данного растворителя. Так, для этанола эта шкала составляет 19,1, а для ледяной уксусной кислоты — 14,4. Отсюда значение pH нейтрального раствора в ледяной уксусной кислоте 7,2, а в этаноле — 9,55.

Для разбавленных растворов сильных кислот ( $0,01 \text{ М} < [\text{H}^+]$ ) значение pH в воде соответствует отрицательному логарифму концентрации. Для слабых одноосновных кислот его также можно рассчитать:

$$pH = 1/2(pK - \lg C_{\text{кислота}}).$$

Это выражение легко получить из константы равновесия диссоциации кислоты HL:  $K = [H][L] / [HL]$ . Отсюда  $\lg K = \lg [H] + \lg [L] - \lg [HL]$ . Поскольку диссоциация происходит в строго стехиометрической пропорции, то  $[H] = [L]$ . Тогда можно записать  $\lg K = 2\lg [H] - \lg [HL]$ , откуда и получается приведенное выше уравнение.

В процессе производства пива на стадии сбраживания суслу водородный показатель позволяет следить за процессом: образование продуктов брожения (углекислота, янтарная и молочные кислоты) приводит к понижению pH от 5,3—6,0 в начальный момент времени до pH = 4,2—4,6 в молодом пиве.

В микробиологическом производстве лимонной кислоты pH является одним из основных параметров, регулирующих стадию брожения. Оптимальным является pH = 3—4, что достигается введением соляной кислоты.

Яблочное и ягодные пюре предохраняются от микробиологической порчи высоким содержанием ионов водорода. Наилучшим считается pH = 2,5—3,5, для создания которого практикуется добавление рассчитанных количеств бензойной кислоты.

Желирующая способность пектина в технологиях фруктовых конфетных масс также находится в прямой зависимости от pH. Колебания допустимы лишь в пределах pH = 3—3,5. Понижение pH влечет за собой ухудшение вкусовых качеств изделия, а увеличение — снижает желирующую способность.

Кислотность теста является важным показателем в хлебопечении. В частности, кислотность ржаного хлеба необходимо поддерживать на уровне, более высоком, чем для пшеничного теста. С повышением кислотности ускоряются процессы набухания и пептизации белковых веществ. Кислотность влияет на активность ферментов. Вкус и аромат хлеба в значительной мере обусловлены накоплением в тесте кислот. Поэтому конечная кислотность опары принимается за один из показателей готовности, а кислотность является показателем качества теста.

**Буферные растворы.** Разбавленные растворы сильных электролитов и оснований при их дальнейшем разбавлении или при добавлении к ним кислоты (щелочи) легко изменяют значение pH. Однако на практике зачастую необходимо иметь раствор с постоянным и стабильным водородным показателем. Прибавление к этому раствору кислоты или щелочи, а также разбавление его не должны резко изменять pH. Свойство растворов сохранять определенное значение водородного показателя называется *буферным действием*, в соответствующие растворы — *буферными растворами*.

Буферные растворы обычно представляют собой смеси слабой кислоты или слабого основания с их солью. Например, буферным действием обладают следующие смеси:



## $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ (аммиачный буферный раствор)

В качестве примера рассмотрим процессы, происходящие в ацетатном буферном растворе. Константа диссоциации слабой уксусной кислоты равна:

$$K_C = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Ацетат натрия, являющийся сильным электролитом, в воде диссоциирует полностью на ионы натрия и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . При добавлении этой соли в раствор уксусной кислоты концентрация ионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  увеличивается, в результате чего равновесие диссоциации уксусной кислоты смещается в сторону образования ее молекул, а концентрация ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  уменьшается. В уравнении для константы диссоциации концентрацию  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  можно без большой ошибки заменить на концентрацию соли, а концентрацию недиссоциированных молекул  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  — на общую концентрацию кислоты:

$$[\text{H}^+] = K_C [\text{концентрация кислоты}] / [\text{концентрация соли}]$$

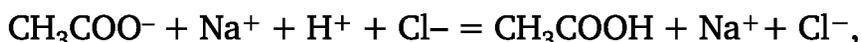
отсюда:

$$\text{pH} = \text{p}K_C - \lg [\text{концентрация кислоты}] + \lg [\text{концентрация соли}]$$

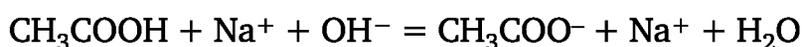
Константа электролитической диссоциации  $K_C$  в первом приближении не зависит от концентраций реагентов. Поэтому концентрация ионов водорода, а следовательно, и pH буферного раствора при постоянной температуре зависят только от соотношения концентраций кислоты и ее соли и не зависят от абсолютного значения этих концентраций. При разбавлении такого буферного раствора в одинаковой степени уменьшаются концентрация кислоты и концентрация соли, а значение pH остается постоянным.

На самом деле, как отмечалось выше,  $K_C$  зависит от ионной силы раствора и при его разбавлении водой изменяется. Однако при небольших изменениях ионной силы этой зависимостью можно пренебречь.

Если к смеси уксусной кислоты и ацетата натрия прибавить сильную кислоту, например,  $\text{HCl}$ , то в системе будет проходить следующая реакция:



в результате которой сильная кислота заменяется эквивалентным количеством слабой кислоты, а концентрация иона водорода в буферном растворе увеличивается очень незначительно. При добавлении к буферному раствору сильного основания гидроксид-ионы связываются с ионами водорода уксусной кислоты с образованием молекул воды:



В обоих случаях добавляемые к буферному раствору ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  практически не влияют на концентрацию ионов водорода. Однако способность буферных растворов противодействовать резкому изменению рН при добавлении к ним сильных кислот или щелочей является ограниченной. Существует, естественно, предел буферного действия, характеризуемый буферной емкостью. **Буферная емкость** — это расчетная величина, равная числу молярных масс эквивалента сильной кислоты или сильного основания  $n$ , которое нужно добавить к 1 л буферного раствора, чтобы рН изменился на единицу.

Буферная емкость зависит от природы и общих концентраций компонентов буферного раствора, а также от соотношения их концентраций. Чем больше концентрация компонентов буферного раствора и чем ближе соотношение  $C_{\text{HL}}/C_{\text{ML}}$  и  $C_{\text{MOH}}/C_{\text{ML}}$  к единице, тем больше буферная емкость. При  $C_{\text{HL}}/C_{\text{ML}} = 1$  и  $C_{\text{MOH}}/C_{\text{ML}} = 1$  буферная емкость максимальна. Из выбранной пары кислоты и соли (или основания и соли) можно приготовить буферные растворы, значения которых лежат в пределах  $pK_s$ .

Буферным действием обладают практически все физиологические жидкости, и это имеет чрезвычайно большое биологическое значение. Для человека очень важна буферная емкость крови. Водородный показатель крови колеблется в пределах 7,3—7,4. Значение рН крови на постоянном уровне поддерживается белками плазмы, гемоглобином, фосфатами, гидрокарбонатом натрия и угольной кислотой. Система «угольная кислота — гидрокарбонат натрия» регулирует содержание кислорода и  $\text{CO}_2$  в крови. В процессах обмена веществ в кровь может попадать большое количество органических кислот, однако рН крови всегда остается постоянным. Изменение водородного показателя крови на несколько десятых приводит к серьезным нарушениям жизнедеятельности организма.

Почвы и почвенные растворы также обладают определенной буферной емкостью, и это очень важно для развития растений и почвенных микроорганизмов. Буферная емкость характерна и для клеточного сока растений.

Буферные растворы широко применяют в различных лабораторных исследованиях, особенно при изучении ферментов, активность действия которых сохраняется всегда в очень узком интервале значений рН.

## 5.2. Электропроводность растворов электролитов

Измерение электропроводности (электрической проводимости) растворов-электролитов, или кондуктометрия, — один из наиболее распространенных методов физико-химического исследования. Измеряя величину электропроводности, можно получить сведения о характере взаимодействия молекул и ионов в растворе, определить концентрации растворенных веществ, растворимость труднорастворимых солей, сте-

пень диссоциации, константу ионизации электролита и другие характеристики.

Все проводники электрического тока подразделяются на **проводники первого рода**, электрическая проводимость которых обусловлена движением электронов, и **проводники второго рода**, обладающие ионной проводимостью. В электрохимии рассматривается электрическая проводимость растворов электролитов, т.е. предмет электрохимии — проводники второго рода. Электрическая проводимость (электропроводность)  $G$  — величина, обратная сопротивлению  $R$ :

$$G = 1 / R. \quad (5.9)$$

Известно, что сопротивление однородного проводника  $R$ , Ом, зависит от его длины  $l$ , м, и площади поперечного сечения  $S$ , м<sup>2</sup>:

$$R = \rho \frac{l}{S}. \quad (5.10)$$

Здесь  $\rho$  — удельное сопротивление, имеющее размерность Ом·м. Величину, обратную удельному сопротивлению, называют **удельной электропроводностью**:

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R \cdot S}. \quad (5.11)$$

Таким образом, удельная электропроводность раствора электролита представляет собой электрическую проводимость 1 м<sup>3</sup> раствора, находящегося между двумя большими плоскими электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Размерность удельной электропроводности — Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup> или См·м<sup>-1</sup>, здесь Ом<sup>-1</sup> = Сименс (См). При измерениях удельной электропроводности проводников второго рода за длину  $l$  в выражении (5.11) принимают расстояние между параллельными электродами, за поперечное сечение  $S$  — площадь поверхности электродов. Отсюда следует, что сравнивать между собой сопротивление или электропроводность растворов можно лишь в том случае, если все измерения выполняются в одном и том же сосуде (ячейке), т.е. с одними и теми же электродами.

На рис. 5.4 приведена концентрационная зависимость удельной электропроводности электролитов. Для всех электролитов кривые проходят через максимум. Такая экстремальная зависимость в случае **сильных электролитов** объясняется тем, что при малых концентрациях взаимное тормозящее влияние ионов, проявляющееся в электрофоретическом и релаксационном эффектах (см. далее), еще незначительно и рост  $C$  (т.е. с увеличением концентрации ионов — переносчиков электрического тока) приводит к увеличению  $\chi$ . При больших концентрациях тормозящее влияние ионов становится преобладающим и  $\chi$  с увеличением  $C$  уменьшается несмотря на увеличение концентрации ионов.

В случае *слабых электролитов* уменьшение  $\chi$  при повышенных концентрациях объясняется преобладающим снижением степени диссоциации  $\alpha$  с ростом  $C$ , т.е. концентрация электролита  $C$  растет, а концентрация ионов — переносчиков тока при этом уменьшается.

Электропроводность электролитов зависит от температуры, концентрации, от природы растворителя и от свойств растворенного вещества, выражающихся в способности переносить в единицу времени большее или меньшее количество электричества.

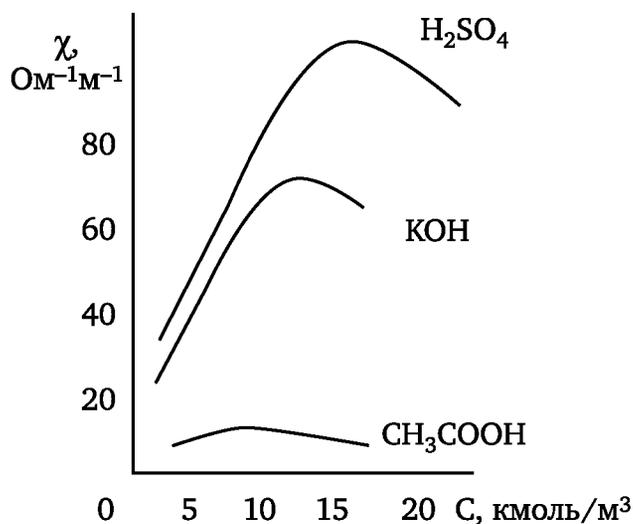


Рис. 5.4. Зависимость удельной электропроводности от концентрации растворов-электролитов

Очевидно, способность различных электролитов проводить ток удобно сравнивать в таких условиях, когда в слое жидкости, заключенном между электродами, находятся химически сравнимые количества различных веществ. Таким химически сравнимым количеством является моль, ему соответствует *молярная электропроводность*  $\lambda$ . Она представляет собой электропроводность слоя раствора-электролита толщиной 1 м, находящегося между плоскими электродами с такой площадью, чтобы объем раствора, заключенного между ними, содержал один моль растворенного вещества. Молярная электропроводность связана с удельной электропроводностью соотношением

$$\lambda = \frac{\chi}{C} = \chi \cdot V, \quad (5.12)$$

где  $C$  — концентрация электролита в моль на 1 м<sup>3</sup>;  $V$  — разведение раствора, м<sup>3</sup>/моль. Величина  $V$  равна такому объему раствора, в м<sup>3</sup>, в котором растворен один моль вещества. Размерность молярной электропроводности — [Ом<sup>-1</sup>·м<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>].

Казалось бы, если для измерений электропроводности брать объемы растворов, содержащие одинаковое количество переносчиков тока, то электропроводность не должна зависеть от концентрации.

Однако эксперименты показали, что и для сильных, и для слабых электролитов с увеличением концентрации растворов  $\lambda$  уменьшается. Концентрационная зависимость  $\lambda$  приведена на рис. 5.5.

Ф. Кольрауш опытным путем установил, что зависимость  $\lambda = f(C)$  при малых концентрациях описывается **уравнением Кольрауша**:

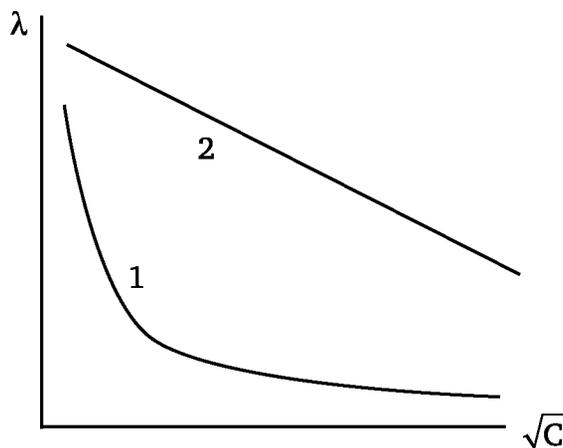
$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C}, \quad (5.13)$$

где  $\lambda_{\infty}$  — молярная электропроводность при бесконечном разведении (при  $C \rightarrow 0$ );  $A$  — константа.

Л. Онзагер вывел уравнение, раскрывающее физический смысл этой константы. Для 1,1-зарядного электролита **уравнение Онзагера** имеет вид

$$\lambda = \lambda_{\infty} - \left( \frac{8,2 \cdot 10^{-5}}{(\epsilon \cdot T)^{3/2}} \lambda_{\infty} + \frac{82,4}{(\epsilon \cdot T)^{1/2} \eta} \right) \sqrt{C}. \quad (5.14)$$

Здесь  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость растворителя;  $\eta$  — вязкость растворителя. Первый член в квадратных скобках учитывает так называемое **электрофоретическое торможение ионов**.



**Рис. 5.5. Зависимость молярной электропроводности от концентрации растворов:**

1 — для слабых электролитов; 2 — для сильных электролитов

Эффект электрофоретического торможения возникает за счет того, что при наложении внешнего электрического поля сольватированная ионная атмосфера (избыток ионов противоположного знака, окружающих любой ион в растворе — центральный ион), обладая зарядом, противоположным по знаку заряду центрального иона, движется в противоположном ему направлении. Таким образом, каждый ион в растворе под действием электрического поля перемещается не в неподвижной среде, а в среде, движущейся ему навстречу, что снижает скорость (подвижность) перемещения ионов.

Второй член в квадратных скобках учитывает **релаксационный эффект торможения**. Его возникновение объясняется тем, что пере-

мещение иона в электрическом поле сопровождается разрушением ионной атмосферы в одном положении иона и образованием ее в другом. Этот процесс происходит не мгновенно, а в течение некоторого времени, называемого временем релаксации. За это время ион успевает сместиться от центра созданной им ионной атмосферы, и позади него возникает избыток ионов противоположного знака. Возникающие силы электростатического притяжения тормозят движение иона, стремясь втянуть его обратно в центр атмосферы.

Таким образом, уменьшение  $\lambda$  с ростом  $C$  в случае сильных электролитов связано с усилением электрофоретического и релаксационного эффектов, тормозящих движение ионов. В случае слабых электролитов снижение молярной электропроводности можно объяснить на основании теории Аррениуса, в согласии с которой увеличение концентрации растворов приводит к уменьшению степени диссоциации  $\alpha$  и тем самым к снижению концентрации ионов в растворе, содержащем 1 моль вещества.

Молярную электропроводность можно выразить через молярные электропроводности (ранее их называли подвижностями)  $\lambda_+$  катиона и  $\lambda_-$  аниона:

$$L_+ = n_+ U_+ F, L_- = n_- U_- F. \quad (5.15)$$

Здесь  $U_+$  и  $U_-$  — *подвижности* катиона и аниона;  $U_i$  — это скорость движения иона при напряженности электрического поля 1 В/см;  $F$  — число Фарадея. В литературе можно встретить и устаревшее название  $U_i$  — абсолютные скорости движения ионов.

Молярные электропроводности ионов и подвижности ионов зависят от концентрации раствора:  $\lambda_i$  или  $U_i$  тем меньше, чем концентрированнее раствор; с увеличением концентрации сильнее проявляются тормозящие эффекты, и наоборот.

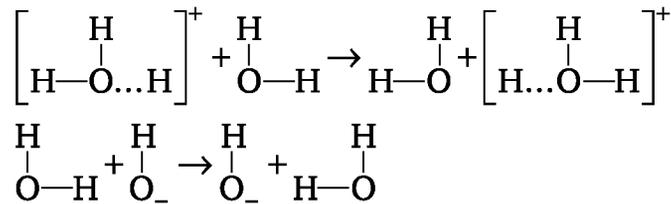
При бесконечном разведении растворов ионная атмосфера не образуется (ионы не «чувствуют» друг друга), и молярная электропроводность ионов — *предельная молярная электропроводность ионов*  $(\lambda_+)^{\infty}$  и  $(\lambda_-)^{\infty}$  определяется лишь свойствами растворителя и самого иона — размером, зарядом, способностью гидратироваться и др. Предельные молярные электропроводности ионов можно найти в справочниках, при этом  $(\lambda_i)^{\infty}$  многозарядных ионов, как правило, делят на величину заряда. Например, для  $Al^{3+}$  в табл. 5.4 указывают  $1/3Al^{3+}$ , а для  $SO_4^{2-}$  —  $1/2SO_4^{2-}$ .

Таблица 5.4

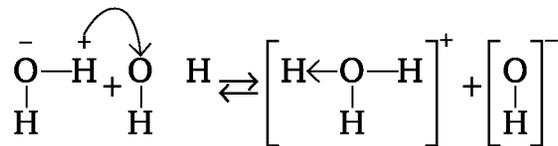
**Значения предельных молярных электропроводностей ионов в водных растворах при 298 К**

Ион	$\lambda^{\infty} \cdot 10^4$ , См·м <sup>2</sup> /моль	Ион	$\lambda^{\infty} \cdot 10^4$ , См·м <sup>2</sup> /моль
H <sup>+</sup>	349,8	ОН <sup>-</sup>	199,2
K <sup>+</sup>	73,5	1/2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	79,8
Ag <sup>+</sup>	50,3	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40,9

Как видно из данных таблицы,  $(\lambda_+)^{\infty}$  протона и гидроксила в воде в несколько раз выше подвижностей других ионов, т.е. они обладают *аномальной подвижностью*. Это объясняется так называемым *эстафетным механизмом* движения гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  в воде. Молекулы воды «передают» друг другу протон как «эстафетную палочку» (отсюда и название механизма):



Аналогичный механизм передвижения и у иона гидроксила в воде:



На свойстве аномальной подвижности в воде ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  основан метод кондуктометрического титрования. По мере нейтрализации кислоты щелочью высокоподвижные ионы  $\text{H}^+$  замещаются на малоподвижные ионы щелочного металла (например,  $\text{K}^+$ ). Соответственно электропроводимость раствора снижается и в точке эквивалентности имеет минимум. Далее в растворе начинает нарастать концентрация ионов  $\text{OH}^-$  и электропроводимость вновь увеличивается. Очевидно, что аномальная подвижность ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  не проявляется в неводных растворителях: метаноле, этаноле, ацетоне.

Ф. Кольрауш установил, что при бесконечном разведении растворов предельная молярная электропроводность раствора равна сумме предельных молярных электропроводностей ионов, умноженных на число соответствующих ионов  $\nu_i$  (**закон Кольрауша — закон независимого движения ионов**):

$$\lambda^{\infty} = \nu_+ \cdot (\lambda_+)^{\infty} + \nu_- \cdot (\lambda_-)^{\infty}. \quad (5.16)$$

$\lambda_i$  измеряются в тех же единицах, что и  $\lambda$ , т.е. в  $[\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}]$ .

Для растворов сильных электролитов (полностью диссоциирующих на ионы) *произвольной* концентрации

$$\lambda = \lambda_{\infty} \cdot f = [\nu_+ \cdot (\lambda_+)^{\infty} + \nu_- \cdot (\lambda_-)^{\infty}] f, \quad (5.17)$$

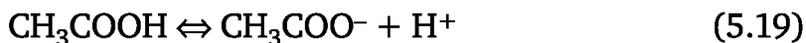
$f$  — коэффициент электропроводности или эффективная степень диссоциации.

Для слабых электролитов молярная электропроводность определяется уравнением

$$\lambda = \lambda_{\infty} \cdot \alpha = [v_{+} \cdot (\lambda_{+})^{\infty} + v_{-} \cdot (\lambda_{-})^{\infty}] \cdot \alpha, \quad (5.18)$$

где  $\alpha$  — степень диссоциации.

С помощью кондуктометрии можно определять константы ионизации слабых электролитов. Например, для диссоциации слабой кислоты на ионы:



(запись процесса не учитывает образования иона гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) выражение для константы равновесия в соответствии с законом действующих масс может быть записано в виде

$$K_{\text{И}} = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (5.20)$$

или, учитывая (5.18),

$$K_{\text{И}} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_{\infty}^2 \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}\right)}, \quad (5.21)$$

где  $C$  — молярная концентрация кислоты. Уравнения (5.20) и (5.21) известны в литературе как закон разведения В. Оствальда. Величины  $\lambda_{\infty}$  могут быть вычислены по закону Кольрауша (5.18) с использованием табличных значений предельных электропроводностей ионов.

Уравнение (5.20) получено в предположении идеальности растворов, что справедливо лишь при очень малых концентрациях растворов. При точных расчетах даже для разбавленных растворов-электролитов вместо концентраций следует использовать активности.

Из вышеизложенного следует, что на основе концентрационной зависимости сопротивления растворов электролитов по приведенным уравнениям можно рассчитать удельную и эквивалентную электропроводности растворов, эквивалентную электропроводность сильных электролитов при бесконечном разведении, степень диссоциации и константу ионизации слабых электролитов.

Методы анализа, основанные на измерении электропроводности, широко применяются в теххимическом контроле пищевых производств, в том числе в сахарном производстве. Растворы сахарозы не проводят электрический ток, и их электропроводность зависит от содержания в растворе других веществ, в частности солей. Это послужило основанием для кондуктометрического определения золы в диффузных соках, уваренных сиропах, сахарном песке и патоке.

При уваривании сахарного сиропа в вакуум-аппарате до содержания в нем 80—82% сухих веществ, электропроводность сиропа уменьшается в 3—4 раза, так как возрастает его вязкость. С увеличением вязкости

уменьшается подвижность ионов. Такое резкое изменение электропроводности позволяет применить кондуктометрический метод для автоматизированного контроля уваривания сахарных растворов в сахарной и кондитерской промышленности.

На измерении электропроводности растворов основан кондуктометрический метод определения влажности зерна. Определенное количество зерна помещают между двумя электродами и измеряют его электропроводность. Влажное зерно обладает высокой электропроводностью. Чем меньше влаги в зерне, тем ниже его электропроводность. Для каждого вида зерна предварительно определяют зависимость между содержанием влаги и электропроводностью. Метод удобен, отличается быстротой, но точность его не очень высока.

### 5.3. Электрохимические процессы

#### 5.3.1. Возникновение потенциала на границе «металл — раствор»

В гетерогенных системах, состоящих из нескольких фаз, содержащих заряженные частицы, на границе раздела этих фаз неизбежно возникает разность потенциалов. Так, на границе соприкосновения двух разнородных металлов возникает контактная разность потенциалов, впервые установленная А. Вольта (1800).

---

Вольта (Volta) Алессандро (1745—1827), итальянский физик и физиолог, один из основоположников учения об электричестве. Создал первый химический источник тока (1800, вольтов столб). Открыл контактную разность потенциалов. В честь него названа единица разности потенциалов электрического поля — вольт.

---

Она появляется за счет перехода электронов из одного металла в другой, в результате чего металлы приобретают разноименные заряды. Знак заряда металлов определяется работой выхода электронов, т.е. количеством энергии, которое необходимо для выделения электрона из металла. Из двух соприкасающихся металлов положительно заряжается тот, работа выхода электрона у которого меньше. Например, работа выхода электрона для меди и железа соответственно равна  $7,12 \cdot 10^{-19}$  и  $7,90 \cdot 10^{-19}$  Дж. Поскольку работа выхода электрона у меди меньше, чем у железа, то при соприкосновении этих металлов электроны переходят от меди к железу, вследствие чего медь заряжается положительно, а железо — отрицательно.

Разность потенциалов возникает и при контакте двух растворов электролитов, если они отличаются концентрацией или природой растворенного вещества. Вследствие различия в подвижности и скорости диффузии ионов появляется диффузионная разность потенциалов или диффузионный потенциал. Например, при контакте двух растворов хлористоводородной кислоты разной концентрации положительно заряжается более разбавленный раствор, так как ионы  $H^+$  более под-

вижны, чем ионы  $\text{Cl}^-$  и с большей скоростью переходят из концентрированного раствора в разбавленный.

Если при контакте двух металлов и при контакте двух растворов возникает разность потенциалов, то и на границе «металл — раствор» также должна появиться разность потенциалов.

Кристаллическая решетка металлов образована катионами, между которыми движутся электроны. При погружении металла в водный раствор его соли катионы кристаллической решетки притягиваются полярными молекулами воды и переходят в раствор, заряжая его положительно. Металл, в котором появился избыток электронов, заряжается отрицательно. Между металлом и раствором устанавливается разность потенциалов, которая называется *электродным потенциалом*. Отрицательный заряд металла препятствует дальнейшему переходу катионов в раствор и в системе устанавливается динамическое равновесие, при котором число ионов, ушедших из металла в раствор, равно числу ионов, перешедших из раствора в металл.

Катионы металла, находящиеся в растворе, под действием сил электростатического притяжения концентрируются около поверхности металла, образуя *двойной электрический слой*. Электростатическому притяжению противодействуют силы взаимного отталкивания катионов и их тепловое движение. Поэтому двойной электрический слой имеет диффузное строение, концентрация катионов в нем убывает по мере удаления от поверхности металла.

Отдавать свои катионы в раствор и заряжаться отрицательно способны только химически активные металлы, например цинк, алюминий, железо. У металлов малоактивных, таких как медь, ртуть, серебро, ионы могут переходить в раствор в незначительных количествах. Поэтому при контакте этих металлов с растворами их солей преимущественно идет осаждение катионов из раствора на металл. В результате металл заряжается положительно, а раствор, в котором остались анионы, — отрицательно.

### 5.3.2. Электродные потенциалы

Электродный потенциал, возникающий на границе «металл — раствор», непосредственно измерить невозможно: можно определить лишь разность потенциалов  $\Delta E = E_2 - E_1$  двух металлических электродов, подключенных к вольтметру. Поэтому для количественной характеристики электродного потенциала данного металла применяют *условную величину*  $\Delta E$  — потенциал данного электрода  $E$  (он нам не известен) относительно потенциала другого (стандартного) электрода  $E_{\text{ст}}$ :

$$\Delta E = E - E_{\text{ст}}. \quad (5.22)$$

В настоящее время таким стандартным электродом считают *водородный электрод*, его потенциал принимают равным нулю. При  $E_{\text{ст}} = 0$  измеренные значения  $\Delta E$  равны  $E$ .

Водородный электрод состоит из платиновой пластинки, которая покрыта тончайшим порошком платины (платиновой чернью), пластинка опущена в раствор с активностью ионов водорода  $a_{\text{H}^+} = 1$  (обычно это раствор серной кислоты), она омывается током чистого водорода при давлении 1 атм.

Электродный равновесный потенциал металла зависит от активности (концентрации) его ионов в растворе  $a_i$  и температуры  $T$ . Эта зависимость передается **уравнением Нернста**:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a, \quad (5.23)$$

где  $E$  — электродный потенциал (условный, измеренный относительно стандартного водородного электрода), В;  $E^0$  — стандартный потенциал электрода — электродный потенциал при активности ионов, равной единице  $a = 1$ ;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $n$  — заряд иона;  $F$  — постоянная Фарадея.

Для достаточно разбавленных растворов активность ионов в уравнении (3.12) можно заменить на концентрацию (моль/л), тогда:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C. \quad (5.24)$$

Для температуры 298 К (25°C) и при переходе от натурального логарифма к десятичному уравнение Нернста преобразуется в выражение:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C. \quad (5.25)$$

Как уже сообщалось, **стандартный электродный потенциал**  $E^0$  — это  $E$  различных электродов при  $a = 1$ , измеренные относительно стандартного водородного электрода. В настоящее время практически для всех электродов значения  $E^0$  измерены и занесены в справочники, в качестве примера в табл. 5.5 приведены некоторые из них. Зная стандартный электродный потенциал металла, по уравнениям (5.23) или (5.24) можно рассчитать его электродный потенциал при любой концентрации ионов в растворе.

Таблица 5.5

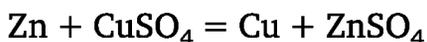
**Стандартные электродные потенциалы металлов (электрохимический ряд напряжений металлов)**

Металл	Нормальный электродный потенциал металла, $E^0$ , В
Li	-3,01
K	-2,92
Na	-2,714
Mg	-2,36

Металл	Нормальный электродный потенциал металла, $E^0$ , В
Al	-1,66
Ni	-0,250
H	0,0
Cu	+0,337
Ag	+0,80
Au	+1,50

Стандартный электродный потенциал металла характеризует восстановительную способность его атомов и окислительную способность его ионов. Чем более он отрицателен, тем легче атомы металла отдают электроны (больше их восстановительная способность) и тем труднее ионы металла принимают электроны (меньше их окислительная способность).

В 1865 г. Н.Н. Бекетов заметил, что одни металлы могут вытеснять другие из растворов их солей. Например, если пластинку цинка опустить в раствор соли меди, то на ее поверхности отлагается слой металлической меди, а сам цинк при этом растворяется:



Если же медную пластинку опустить в раствор соли цинка, то отложения металлического цинка на меди не происходит.

Строго говоря, с точки зрения термодинамики процесс растворения цинка идет до тех пор, пока концентрация ионов меди в растворе не уменьшится до некоторого равновесного с концентрацией ионов цинка значения (равновесного соотношения концентраций ионов меди и цинка). При погружении медной пластинки в раствор цинка она растворится, но лишь незначительно — до равновесного соотношения концентраций ионов меди и цинка.

### 5.3.3. Химические гальванические элементы

Гальванический элемент (электрохимическая цепь) — это устройство, в котором энергия химической реакции преобразуется в электрическую энергию. Обычно он состоит из двух электродов, соединенных друг с другом тем или иным способом. Примером гальванического элемента может служить элемент Даниеля — Якоби. Он состоит из медной и цинковой пластинок, погруженных в растворы солей  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  соответственно. Растворы отделены друг от друга «соляным мостиком» или пористой перегородкой. «Соляной мостик» представляет собой стеклянную U-образную трубку, заполненную гелем, пропитанным насыщенным раствором  $\text{KCl}$  или  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Подвижности катиона и аниона в указанных солях близки друг к другу, это позволяет устранить (элими-

нирывать) так называемый *диффузионный потенциал*, возникающий на границе двух растворов при их соприкосновении.

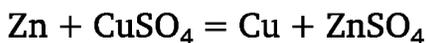
Цинк в большей степени способен выделять катионы в раствор, чем медь. Поэтому он заряжается отрицательно, а медь — положительно. Если пластинки соединить проволокой, то по ней электроны с цинковой пластинки перейдут на медную. Это нарушит равновесие в двойных электрических слоях и возникнет самопроизвольный процесс, при котором цинковая пластинка растворяется, освободившиеся электроны по проволоке переходят на медную пластинку, где восстанавливают катионы меди. Остающиеся свободными сульфат-ионы медного электрода и появившиеся в избытке ионы цинка в цинковом электроде через пористую перегородку перемещаются навстречу друг другу.

Элемент Даниеля — Якоби можно записать в виде схемы

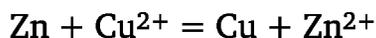


Слева обычно пишется электрод с отрицательным потенциалом, справа — с положительным (более положительным), Одной вертикальной чертой отделяют металлы от растворов, растворы друг от друга разделяют двумя чертами.

В этом элементе электрическая энергия получается в результате химической реакции



или



которая складывается из окислительного процесса на цинковой пластинке



и восстановительного процесса на медной пластинке:



Электродвижущая сила (ЭДС) (она измеряется вольтметром) гальванического элемента равна разности его электродных потенциалов:

$$E = E_2 - E_1, \quad (5.26)$$

где  $E_2$  и  $E_1$  — потенциал более положительного и более отрицательного электродов, соответственно (следует помнить, что каждый из них — это  $\Delta E$  относительно стандартного водородного электрода). Для гальванического элемента Даниеля — Якоби электродвижущая сила равна

$$E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}.$$

Исходя из уравнения Нернста (5.23), запишем:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cu}^{2+}};$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}.$$

Вычитая второе уравнение из первого, получим:

$$E = (E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}.$$

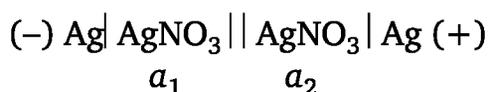
Электродвижущая сила элемента Даниеля — Якоби при активности ионов цинка и меди  $a_i = 1$  равна

$$E^0 = E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В.}$$

Электроды, аналогичные цинковому и медному в элементе Даниеля — Якоби, называют **обратимыми по катиону**, или **электродами первого рода**.

#### 5.3.4. Концентрационные элементы

Гальванический элемент, в котором источником энергии является работа выравнивания концентраций (активностей) ионов, называют **концентрационным**. Он состоит из двух **одинаковых электродов**, погруженных в растворы с различной концентрацией (активностью) ионов, например:



Здесь  $a_1 < a_2$ . Электрод, находящийся в более разбавленном растворе, растворяется, и его ионы переходят в раствор. Сам электрод при этом заряжается отрицательно. На электроде, погруженном в более концентрированный раствор, осаждаются ионы металла из раствора, и электрод заряжается положительно. Таким образом, на электродах концентрационного элемента идут процессы, приводящие к выравниванию концентрации ионов растворов. Потенциалы электродов равны:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_1;$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_2.$$

Вычитая первое уравнение из второго, получим выражение для вычисления электродвижущей силы концентрационного элемента:

$$E = E_2 - E_1 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (5.27)$$

или

$$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_2}{a_1}.$$

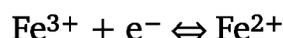
Концентрационный элемент будет работать до тех пор, пока активности ионов в растворах не сравняются. При  $a_1 = a_2$   $E = 0$ .

### 5.3.5. Окислительно-восстановительные электроды

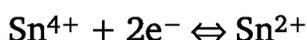
Окислительно-восстановительные процессы протекают как в химических элементах, так и в концентрационных. Название же «окислительно-восстановительные электроды» применяются только в тех случаях, когда металл электрода не участвует в химическом процессе, при работе элемента он не изменяется и является только переносчиком электронов.

Примером окислительно-восстановительного электрода может служить платиновая пластинка, опущенная в водный раствор солей  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$ . Если соединить такой электрод с другим, то в цепи возникнет электрический ток, при этом в зависимости от природы подключенного электрода в растворе может происходить либо окисление ионов  $\text{Fe}^{+2}$ , либо восстановление  $\text{Fe}^{3+}$ .

Если подключенный электрод будет более положительным по отношению к электроду  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , то будет наблюдаться окисление ионов  $\text{Fe}^{+2}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ . Если же подключенный электрод окажется более отрицательным, то — восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}^{2+}$ . Электродные процессы на электроде можно представить следующими реакциями:

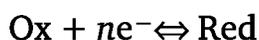


Если же опустить платиновую пластинку в водный раствор смеси солей  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{SnCl}_4$ , то на поверхности Pt будут протекать электродные реакции



в зависимости от потенциала подключенного парного электрода (более он положительный или нет, чем электрод  $E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}}$ )

В общем случае электродный процесс записывают так (принято записывать его как реакцию восстановления):



где Ox — окисленная форма вещества ( $\text{Fe}^{3+}$  или  $\text{Sn}^{4+}$ ); Red — восстановленная форма вещества ( $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Sn}^{2+}$ );  $n$  — число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе.

Потенциал окислительно-восстановительного электрода (редокс-электрода) зависит от соотношения активностей окисленной и восстановленной форм данного вещества и определяется уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (5.28)$$

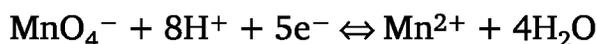
где  $a_{\text{Ox}}$  — активность окисленной формы;  $a_{\text{Red}}$  — активность восстановленной формы;  $E^0$  — стандартный окислительно-восстановительный потенциал. Напоминаем, что значение  $E^0$  определяют по отношению к стандартному водородному электроду, оно равно потенциалу окислительно-восстановительного электрода при активностях окисленной и восстановленной форм, равных единице. В табл. 5.6 даны стандартные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных электродов.

Таблица 5.6

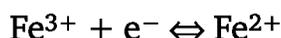
Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при 298 К

Электрод	Электродная реакция	$E^0$ , В
$\text{Cr}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}^{3+} + e^- = \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^-, \text{H}^+$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51

Чем выше стандартный окислительно-восстановительный потенциал, тем выше активность окислителя в этой системе и тем в большей степени выражены ее окислительные свойства. Например, для системы



стандартный электродный потенциал равен 1,51 В, а для системы



равен 0,77 В. Следовательно, окислительные свойства первой системы будут больше, чем у второй, и перманганат калия в кислой среде будет окислять железо  $\text{Fe}^{2+}$ . В свою очередь железо  $\text{Fe}^{3+}$  будет окислять олово  $\text{Sn}^{2+}$ , так как стандартный потенциал системы



равен 0,15 В.

Таким образом, зная стандартные окислительно-восстановительные потенциалы различных систем, можно предвидеть направление окислительно-восстановительной реакции.

Кроме концентрации окисленной и восстановленной форм, на окислительно-восстановительный потенциал систем, содержащих ионы  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  влияет активность ионов водорода: чем она выше, тем больше окислительно-восстановительный потенциал.

### 5.3.5. Определение потенциалов электродов

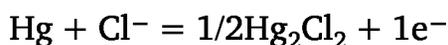
Для определения потенциала  $E$  какого-либо электрода составляют гальванический элемент (цепь), состоящий из исследуемого электрода и электрода с известным потенциалом  $E_{\text{ср}}$  — *электрода сравнения*. Измерив ЭДС  $\Delta E$  полученной цепи и зная потенциал электрода сравнения, можно вычислить потенциал искомого электрода:

$$\Delta E = E - E_{\text{ср}} \text{ и } E = \Delta E + E_{\text{ср}}.$$

В качестве электродов сравнения обычно используют каломельный и хлорсеребряный электроды<sup>1</sup>. *Каломельный электрод* представляет собой стеклянный сосуд, на дно которого налита ртуть. На поверхность ртути нанесена паста, полученная растиранием малорастворимой каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  с несколькими каплями металлической ртути. Все помещено в насыщенный раствор хлорида калия, которым заполняют и соединительную трубку. Электрохимическую схему каломельного электрода записывают так:



Вертикальная черта между  $\text{Hg}$  и  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  символизирует то, что существует граница раздела фаз между ртутью и каломелью. На электроде протекает реакция



Принято все электродные реакции в справочниках записывать как реакции восстановления:



т.е. работа данного электрода, в отличие от рассмотренных выше, основана на обмене анионами между малорастворимой солью  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и рас-

---

<sup>1</sup> Для изготовления водородного электрода необходимы химически чистый водород, задание точного парциального его давления и постоянной скорости подачи на поверхность платины. Все это делает водородный электрод громоздким и неудобным для электрохимических измерений в качестве электрода сравнения.

твором, содержащим те же анионы  $\text{Cl}^-$  (раствор  $\text{KCl}$ ). Такие электроды называют электродами **обратимыми по аниону**, или **электродами второго рода**. Потенциал каломельного электрода определяется соотношением

$$E_K = E_K^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}, \quad (5.28)$$

где  $a_{\text{Cl}^-}$  — активность хлорид-ионов в растворе хлорида калия.

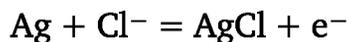
Потенциал каломельного электрода зависит от температуры, для его вычисления используют уравнение ( $t$  в  $^\circ\text{C}$ ):

$$E_K = 0,2415 - 7,6 \cdot 10^{-4}(t - 25).$$

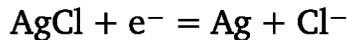
В связи с опасностью работы со ртутью и ее соединениями каломельный электрод часто заменяют аналогичным **хлорсеребряным электродом**. Он представляет собой серебряную проволоку или пластинку, покрытую слоем малорастворимого хлорида серебра и погруженную в насыщенный раствор хлорида калия. Электрохимическая схема этого электрода записывается так:



На электроде протекает реакция окисления:



или реакция восстановления



в зависимости от потенциала  $E$  исследуемого электрода. Этот электрод также обратим по аниону. Потенциал хлорсеребряного электрода с насыщенным раствором хлорида калия равен 0,201 В.

Для измерения рН в технологическом контроле многих производств часто применяют потенциометрический метод, основанный на определении потенциала электродов, величина которых зависит от активности (концентрации) ионов водорода. Такие электроды называют **индикаторными электродами**.

В качестве индикаторного электрода мог бы применяться водородный электрод: его потенциал зависит от рН среды. Однако, как указывалось выше, он неудобен в эксплуатации. Поэтому для определения рН обычно применяют **стеклянный электрод**. Он представляет собой стеклянную трубку, конец которой — шарик диаметром около 1 см с очень тонкими стенками. Внутри трубки наливают 0,1 М раствор  $\text{HCl}$ , в нее погружают серебряную проволоку, покрытую слоем хлорида серебра, — **хлорсеребряный электрод**.

Для измерения рН шарик стеклянного электрода погружают в исследуемый раствор. Если в качестве электрода сравнения исполь-

зуют каломельный электрод, то получают следующую электрохимическую цепь:



Измерив экспериментально ЭДС этой цепи и зная потенциал каломельного электрода, можно определить потенциал стеклянного электрода. Потенциал стеклянного электрода связан с активностью ионов водорода в исследуемом растворе следующим уравнением:

$$E_{\text{ст}} = k + 0,059 \cdot \ln a_{\text{H}^+},$$

где  $k$  — постоянная, зависящая от сорта стекла и потенциала хлорсеребряного электрода. Прибор, основанный на работе стеклянного электрода и служащий для определения рН среды, называют **рН-метром**. Шкала рН-метра откалибрована в единицах рН.

### Контрольные вопросы и задания

1. Почему возникает скачек потенциала на границе «металл — раствор его соли»?
2. Дайте определение электродному потенциалу  $E$ , стандартному электродному потенциалу  $E^0$ .
3. Напишите уравнение Нернста для электродного потенциала электрода первого рода, электрода второго рода, окислительно-восстановительного электрода.
4. Напишите уравнение Нернста для зависимости ЭДС электрохимической цепи от активностей участников реакции, протекающей в ней.
5. Чем отличается реакция в электрохимической цепи от той же реакции, осуществляемой в обычных условиях?
6. Дайте определение ЭДС электрохимической цепи.
7. Как можно рассчитать ЭДС цепи на основе электродных потенциалов?
8. Каковы правила записи реакций, протекающих на отдельных электродах?
9. Напишите уравнение Нернста для потенциала электрода первого рода. От чего зависят значение и знак потенциала такого электрода?
10. Какие электрохимические цепи называют химическими? Приведите пример, напишите схему.
11. Какие электрохимические цепи называют концентрационными? Приведите пример, напишите схему.
12. Какие электроды можно применять в качестве индикаторных при измерении рН водных растворов?

## Глава 6

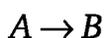
# ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Каждый, кто проводил химические опыты, знает, что скорости реакций очень сильно различаются. Так, неорганические — ионные реакции заканчиваются практически мгновенно, например, взаимодействие  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  приводит к мгновенному выпадению осадка  $\text{BaSO}_4$ . И наоборот, большинство органических синтезов идут часами или сутками, т.е. чтобы получить целевой продукт с необходимым выходом, следует кипятить реагенты под обратным холодильником долгие часы. Другие же органические реакции, например, горение углеводородов, происходят со скоростью взрыва. Почему? И что следует сделать, чтобы ускорить или замедлить реакцию?

Ответ на эти и другие подобные вопросы дает раздел физической химии «Химическая кинетика и катализ». *Химическая кинетика* — это наука о закономерностях протекания химических процессов во времени, а также об их механизме. Под механизмом понимают последовательность (порядок) взаимодействия реагирующих частиц (молекул, ионов, радикалов, атомов) друг с другом в ходе протекания реакции.

### 6.1. Основные понятия и определения химической кинетики

**Скорость химической реакции.** Чисто интуитивно мы понимаем, что чем больше вещества реагирует или образуется в единицу времени, тем больше скорость химической реакции. Для определенности следует еще учесть и объем системы  $V^1$ : в единицу времени в большой колбе реагирует вещества больше, чем в маленькой пробирке. Окончательно, для превращения веществ



определение скорости реакции звучит так: *скорость химической реакции (по компоненту) численно равна количеству вещества, реагирующего в единицу времени в единице объема.* Таким путем мы определили среднюю скорость реакции в заданном промежутке времени  $\Delta t$ . Если

---

<sup>1</sup> В случае гетерогенных реакций, протекающих на границе раздела фаз следует скорость реакции относить к площади поверхности  $S$ , на которой происходит реакция. Выражение для скорости химической реакции по компоненту  $A$  в этом случае имеет вид

$$r_A = -\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt}.$$

взять предел этой величины при  $\Delta t \rightarrow 0$ , то мы получим выражение для мгновенной скорости по компоненту  $A$  ( $r_A$ ):

$$r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}. \quad (6.1)$$

В случае реагента  $A$  величина производной  $\frac{dn_A}{dt}$  отрицательна:  $dn_A < 0$ , при  $dt > 0$  (количество вещества  $A$  уменьшается во времени). Скорость же реакции по определению — величина положительная (количество вещества не может быть отрицательным). Поэтому перед правой частью уравнения (6.1) следует поставить знак «-». Для продукта реакции  $B$  выражение скорости химической реакции имеет вид

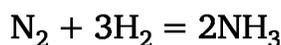
$$r_B = +\frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt}. \quad (6.2)$$

Действительно, вещество  $B$  образуется в ходе реакции и для него  $dn_B > 0$ .

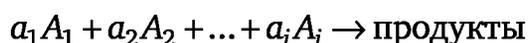
В общем виде имеем:

$$r_{A,B} = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_{A(B)}}{dt}. \quad (6.3)$$

Мы рассмотрели случай, когда стехиометрические коэффициенты реагентов  $A$  и  $B$  равны единице. Для реакции, например,



стехиометрические коэффициенты различны, и в единицу времени азота реагирует в три раза меньше, чем водорода. Для учета этого факта в выражения скорости (6.1) — (6.3) реакции



следует ввести стехиометрические коэффициенты  $a_i$ :

$$r = -\frac{1}{a_i} \frac{1}{V} \frac{dn_{A_i}}{dt}. \quad (6.4)$$

Здесь  $r$  — скорость реакции (без отнесения к конкретному реагенту), она представляет собой скорость реакции по  $i$ -му веществу, поделенную на соответствующий стехиометрический коэффициент. Обобщая, можно сказать, что это скорость, рассчитанная на единицу стехиометрического коэффициента.

Если объем системы в ходе реакции не изменяется ( $V = \text{const}$ ), то величину  $V$  можно внести под знак дифференциала:

$$r = -\frac{1}{a_i} \frac{d\left(\frac{n_{A_i}}{V}\right)}{dt}.$$

Отношение  $\frac{n_{A_i}}{V} = CA$  — концентрация вещества  $A_i$ , тогда выражение для скорости реакции имеет вид

$$r = -\frac{1}{a_i} \frac{dC_{A_i}}{dt}. \quad (6.5)$$

Если же стехиометрический коэффициент  $a_i = 1$ , то выражение (6.5) упрощается:

$$r = -\frac{dC}{dt}. \quad (6.6)$$

Именно таким выражением мы и будем пользоваться в дальнейшем.

**Методы экспериментального определения скорости реакции.** Для экспериментального определения скорости гомогенной реакции, протекающей в закрытой системе, измеряют концентрацию хотя бы одного из реагентов ( $i$ -го), или нескольких реагентов в различные моменты времени. С этой целью по ходу протекания реакции отбирают из реактора пробы (жидкости или газа) и анализируют их на содержание реагентов. Полученные экспериментальные данные по зависимости концентрации от времени ( $C = f(t)$ ) представляют в виде эмпирического уравнения, например, полинома вида

$$C = C_0 + at + bt^2,$$

где  $C_0$  — начальная концентрация вещества (моль/м<sup>3</sup>);  $a$  и  $b$  — коэффициенты, которые находят методом наименьших квадратов с помощью компьютера. Дифференцированием этой зависимости определяют первые производные  $\frac{dC}{dt}$ , по ним вычисляют скорость реакции в различные моменты времени  $t$  (т.е. при различных концентрациях  $C$ ). Очевидно, с течением времени концентрация исходных веществ уменьшается, т.е. хотя бы один (или оба) из коэффициентов  $a$  и  $b$  имеет отрицательное значение. Соответственно и скорость реакции в начальный момент, как правило, максимальна, а с течением времени уменьшается.

Другой путь определения скорости реакции заключается в графическом дифференцировании кинетической кривой. Для этого полученные данные представляют в виде графика  $C = f(t)$  — это и есть **кинети́ческая кривая** (рис. 6.1). К кинетической кривой в различных ее точках (при различных  $C$ ) проводят касательные, тангенсы углов наклона которых равны  $-\frac{dC}{dt} = r$ .

Для определения скорости реакции не обязательно отбирать пробы из реактора и аналитически измерять в них концентрации реагирующих веществ. Значительно удобнее измерять какое-либо свойство системы, меняющееся в ходе реакции.

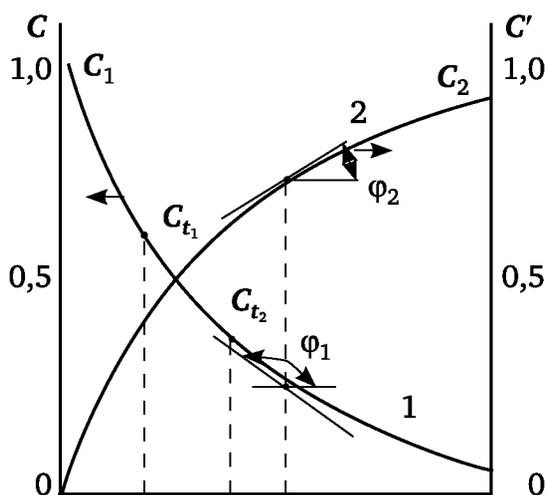


Рис. 6.1. Зависимость концентрации исходного вещества и продукта реакции от времени

Измеряемое свойство системы должно быть пропорционально концентрации реагентов. В качестве такого свойства можно, например, использовать оптическую плотность системы, которая, согласно закону Бугера — Ламберта — Беера, пропорциональна концентрации вещества:

$$D = \varepsilon l C.$$

Здесь  $\varepsilon$  — молярный коэффициент поглощения;  $l$  — длина поглощающего слоя (кюветы);  $C$  — концентрация. Если исходные вещества и продукты реакции поглощают в разных частях электромагнитного спектра, то скорость реакции можно определить как по исходным веществам, так и по продуктам реакции. Применяются для определения скорости реакции и измерение электропроводности, показателя преломления, а для газовых реакций — давления. Для непрерывного анализа веществ непосредственно в реакционном объеме используют и другие методы физико-химического анализа: потенциометрию, полярографию и др.

**Основной постулат химической кинетики (закон действующих масс)**<sup>1</sup>. Логично предположить, что чем выше в системе концентрации реагентов, тем чаще сталкиваются их молекулы в процессе теплового движения, тем выше вероятность их химического взаимодействия, т. е. тем выше скорость химической реакции. Основной постулат химической кинетики (К. Гульдберг и П. Вааге) позволяет выразить это утверждение в математической форме: скорость химической реакции  $r$  пропорциональна концентрациям реагентов  $C_i$  (их произведению) в некоторых степенях:

<sup>1</sup> В конце XIX в. вместо привычного теперь термина «концентрация» применяли термин «действующая масса», отсюда и название закона. В современном звучании — закон концентраций.

$$r = k \prod C_i^{n_i}. \quad (6.7)$$

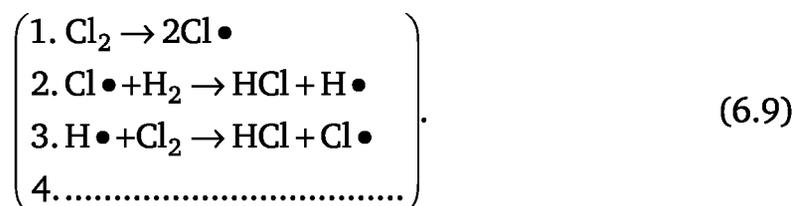
Здесь  $k$  — константа скорости реакции, она равна  $r$  при  $C_i = 1$  моль/л, поэтому ее иногда называют удельной скоростью, степень  $n_i$  при концентрации  $C_i$  называется порядком реакции по данному веществу (компоненту)  $i$ , а их сумма  $\sum n_i = n$  есть общий порядок реакции (или просто — порядок реакции).

Таким образом, порядок реакции показывает, как сильно (в какой степени) скорость реакции зависит от концентрации реагентов. Например, если  $n = 1$ , то скорость прямо пропорциональна концентрации; если  $n = 2$ , то скорость растет в большей степени, чем концентрация: концентрация увеличивается в 2 раза, а скорость — в 4 раза и т. д., при  $n = 0$  скорость вообще не зависит от концентрации.

Окружающий нас мир устроен так, что большинство протекающих в нем химических реакций являются сложными, т.е. состоящими из нескольких элементарных стадий (последовательных и (или) параллельных), в которых участвуют исходные вещества (реагенты), промежуточные вещества и продукты реакции. Например, стехиометрическая запись реакции:



совсем не означает, что реакция осуществляется через взаимодействие молекулы водорода с молекулой хлора при их столкновении. Приведенная запись — лишь материальный баланс реакции, показывающий, что 1 моль водорода нацело реагирует с 1 моль хлора с образованием 2 моль хлористого водорода. В действительности реакция идет через ряд стадий (элементарных реакций): начинается она с диссоциации молекулы  $\text{Cl}_2$  на два радикала  $\text{Cl}\bullet$ , каждый из которых реагирует с молекулой  $\text{H}_2$  с образованием  $\text{HCl}$  и радикала водорода  $\text{H}\bullet$ . Радикалы  $\text{H}\bullet$ , в свою очередь, взаимодействуют с молекулами хлора с образованием  $\text{HCl}$  и вновь  $\text{Cl}\bullet$  и т. д.:



Таким образом, несмотря на кажущуюся простоту брутто уравнения реакции, мы имеем дело со сложной цепной реакцией (о цепных реакциях речь пойдет в параграфе 6.7), протекающей через множество элементарных реакций, образующих механизм реакции. Выражение в скобках — схема механизма реакции.

Возвращаясь к уравнению (6.7), следует сказать, что для отдельной элементарной реакции механизма величина порядка реакции по веществу совпадает с его стехиометрическим коэффициентом. Таким обра-

зом, для каждой стадии приведенного механизма можно записать уравнение, аналогичное (6.7):

$$\begin{aligned}r_1 &= k_1 C_{\text{Cl}_2} \\r_2 &= k_2 C_{\text{Cl}\cdot}^1 \cdot C_{\text{H}_2}^1 \\r_3 &= k_3 C_{\text{H}\cdot}^1 \cdot C_{\text{Cl}_2}^1\end{aligned}\tag{6.10}$$

и т. д., получив систему дифференциальных уравнений. Видно, что порядок реакции первой стадии приведенного механизма — первый, а всех остальных — второй.

А как быть со сложными реакциями: можно ли написать аналогичное уравнение и для брутто реакции (6.8)? Оказывается, можно, но порядок реакции по веществу в этом случае не равен его стехиометрическому коэффициенту:

$$r = k C_{\text{H}_2}^{n_1} C_{\text{Cl}_2}^{n_2}.\tag{6.11}$$

Здесь  $n_1$  и  $n_2$  — эмпирические величины, определяемые из кинетических экспериментов (как это делается — выясним далее). В общем случае они представляют собой сложную комбинацию из стехиометрических коэффициентов веществ различных стадий, поэтому их значения могут быть любыми: целыми и дробными, равными нулю и даже отрицательными (для гетерогенных процессов).

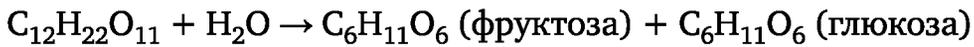
**3. Молекулярность реакции.** Молекулярность реакции определяется числом молекул (атомов, радикалов или ионов), участвующих в элементарном акте химического взаимодействия (в элементарной реакции).

Поскольку для химического взаимодействия необходимо столкновение молекул, то молекулярность отражает количество частиц (молекул, тонов), столкновение которых приводит к образованию промежуточных или конечных продуктов реакции. Участие в реакции одной частицы может означать, что молекула самопроизвольно распадается на части под воздействием излучения.

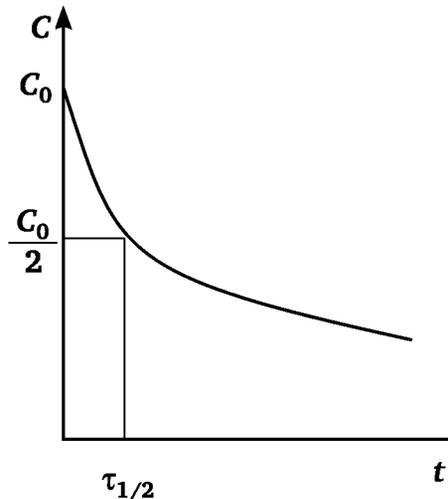
Если в элементарной реакции участвует одна частица, то реакцию называют мономолекулярной (стадия 1 механизма (6.9) мономолекулярная), если две частицы — бимолекулярной, если три — тримолекулярной. Трехмолекулярные реакции встречаются в природе крайне редко, четырехмолекулярные реакции вообще не известны — слишком мала вероятность столкновения четырех нужных для реакции молекул, обладающих необходимым запасом энергии.

Учитывая сказанное, можно дать следующее определение: *скорость простой реакции численно равна числу актов химических превращений, происходящих в единичном реакционном пространстве за единицу времени.* Это универсальное определение скорости реакции для любых систем (открытых и закрытых) и условий проведения процесса.

Нетрудно увидеть, что для элементарной реакции значения величин порядка реакции и молекулярности совпадают. Например, порядок реакции второй стадии механизма (6.9) равен двум, и в акте химического взаимодействия участвуют две частицы: радикал хлора и молекула водорода — молекулярность реакции равна двум. Но бывают и исключения. Так, реакция инверсии сахарозы:



бимолекулярна, а порядок ее равен единице.



**Рис. 6.2. Изменение концентрации реагента в ходе реакции,  $\tau_{1/2}$  — время полупревращения реакции**

Дело в том, что из-за большой разности молярных масс реагентов (у сахарозы  $M = 342$  г/моль, а у воды  $M = 18$  г/моль) при полном превращении всей сахарозы, например 10 % раствора (это всего  $10/342 \approx 0,029$  моль сахарозы), количество воды практически останется прежним. Действительно, в 100 г 10 %-го раствора содержится  $90/18 = 5$  моль воды. И если прореагирует 0,029 моль ее, то в растворе останется еще 4,971 моль. Иными словами, в ходе реакции концентрацию воды можно считать неизменной и ее можно внести под знак константы скорости:

$$r = k' C_{\text{сах}}^1,$$

т.е.  $n = 1$ . Аналогичное несовпадение порядка реакции и ее молекулярности наблюдается, если один (или несколько) из реагентов взят в избытке. Тогда в кинетическое уравнение войдут только концентрации оставшихся реагентов со своими порядками.

**4. Время полупревращения (период полураспада). Время полупревращения** — это время, в течение которое исходное количество (концентрация) реагента уменьшится вдвое, т.е. прореагирует половина взятого количества вещества. Обозначают его обычно  $\tau_{1/2}$ . Данное понятие иллюстрирует рис. 6.2.

## 6.2. Формальная кинетика

Порядок реакции показывает нам, как сильно (в какой степени) скорость реакции зависит от концентрации реагентов. Нетрудно понять, что закономерности изменения концентрации реагентов во времени для реакций различных порядков будут различны.

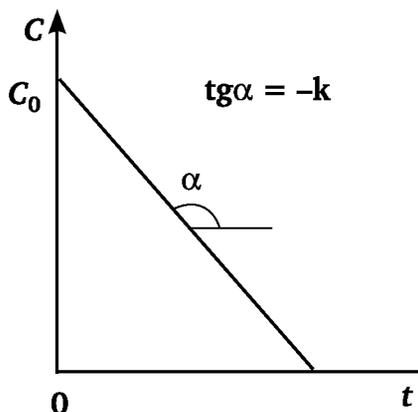


Рис. 6.3. Изменение концентрации реагента во времени в случае реакции нулевого порядка

Выяснением этих общих закономерностей (без отнесения к конкретным реакциям — отсюда и термин) занимается раздел химической кинетики — формальная кинетика.

А. Реакция нулевого порядка ( $n = 0$ ).

Выясним, по какому закону меняется концентрация реагента в ходе реакции, если ее порядок нулевой (скорость реакции не зависит от концентрации реагента). Закон действующих масс (кинетическое уравнение в дифференциальной форме) в этом случае записывается следующим образом:

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC^0 = k.$$

Разделяя переменные и интегрируя в пределах:  $t$  от  $t = 0$  до  $t$  и  $C$  от  $C_0$  до  $C$  ( $C_0$  — начальная концентрация реагента при времени  $t = 0$ ,  $C$  и  $t$  — текущие параметры) получаем:

$$\begin{aligned} -\int_{C_0}^C dC &= \int_0^t k dt, \\ C_0 - C &= kt \end{aligned} \quad (6.12)$$

или

$$C = C_0 - kt. \quad (6.13)$$

Другими словами, концентрация реагента в случае реакции нулевого порядка меняется во времени линейно (с постоянной скоростью). Это

положение иллюстрирует рис. 6.3. Уравнение (6.13) называют кинетическим уравнением реакции нулевого порядка в интегральной форме.

Справедливо и обратное утверждение: если опытные точки по зависимости концентрации реагента от времени в координатах  $C$  от  $t$  группируются вдоль прямой, то изучаемая реакция — нулевого порядка. На этом основан так называемый графический метод определения порядка реакции (о нем речь пойдет далее).

Из графика  $C = f(t)$  можно вычислить константу скорости реакции  $k$ : она равна тангенсу угла наклона прямой (со знаком « $\leftarrow$ »). Измеряется она в  $\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$ ,  $\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин}}$ ,  $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}$ .

Получим выражение для времени полупревращения реакции нулевого порядка:

$$C_0 - \frac{C_0}{2} = k\tau_{1/2}, \quad (6.14)$$

тогда:

$$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2 \cdot k}. \quad (6.15).$$

Таким образом, при нулевом порядке реакции время полупревращения пропорционально начальной концентрации реагента: чем больше  $C_0$ , тем больше требуется времени на превращение его половины.

Б. Реакции первого порядка ( $n = 1$ ).

В этом случае кинетическое уравнение в дифференциальной форме имеет вид

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC^1.$$

Разделяя переменные и интегрируя в пределах  $[C_0; C]$ ,  $[0; t]$ , получаем:

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = \int_0^t k dt;$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = k \cdot t \quad (6.16)$$

или

$$\ln C = \ln C_0 - k \cdot t. \quad (6.17)$$

Потенцируя, получаем и другую запись уравнения (6.16):

$$C = C_0 e^{-k \cdot t}. \quad (6.18)$$

Таким образом, в случае реакции первого порядка концентрация реагента изменяется во времени по экспоненте. Это видно из рис. 6.4.

Линейными же координатами при  $n = 1$  согласно (6.17) являются  $\ln C = f(t)$  (рис. 6.4). Таким образом, если опытные точки по зависимости концентрации реагента от времени в координатах  $\ln C$  против  $t$  ложатся вдоль прямой, то реакция имеет порядок, равный единице. Тангенс угла наклона (угловой коэффициент) прямой на рисунке равен  $-k$ . Константа скорости реакции первого порядка измеряется в  $\text{с}^{-1}$ ,  $\text{мин}^{-1}$  и т. п., т.е. ее размерность не зависит от способа выражения концентрации.

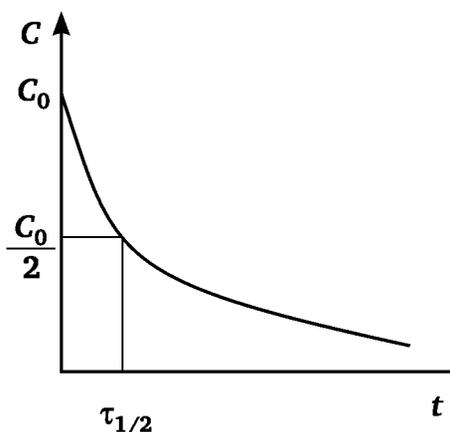


Рис. 6.4. Изменение концентрации реагента во времени в случае реакции первого порядка

Получим теперь выражение для времени полупревращения  $\tau_{1/2}$ <sup>1</sup>:

$$\ln \frac{C_0}{\frac{C_0}{2}} = k\tau_{1/2};$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}. \quad (1.19)$$

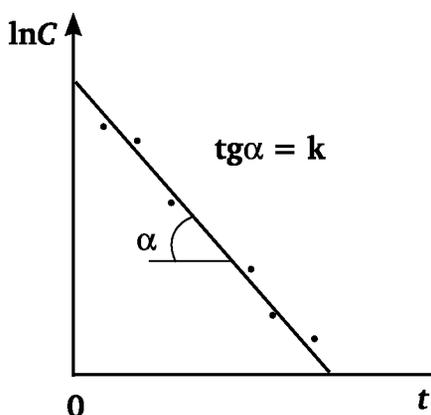


Рис. 6.5. Линейный график уравнения кинетики реакции первого порядка

<sup>1</sup> В случае реакций первого порядка величину  $\tau_{1/2}$  обычно называют *периодом полураспада*.

Следует помнить, что только для реакций первого порядка время полупревращения не зависит от начальной концентрации реагента  $C_0$ : чем больше его взято, тем быстрее идет реакция. В итоге время, необходимое для полупревращения исходного количества реагента, всегда одно и то же.

Процесс размножения бактерий в ограниченной по объему питательной среде подчиняется кинетике реакций первого порядка. Рост числа бактерий идет сначала медленно (скорость процесса прямо пропорциональна числу бактерий), но со временем все больше и больше ускоряется и, наконец, приобретает характер «взрыва». Этот «демографический взрыв» описывается экспоненциальной кривой. Постепенно микроорганизмы пожирают окружающую среду и начинают задыхаться в собственных отходах.  $C$  замедляется, а затем вся микробная «цивилизация» переходит «в мир иной». Такая схема развития присуща любой цивилизации, паразитирующей на окружающей среде. При этом по «взрывному закону» изменяются все главные характеристики паразитирующей цивилизации: народонаселение, потребление пищи, загрязнение.

В. Реакции второго порядка ( $n = 2$ ).

Для простоты рассмотрим случаи, когда в реакции участвует либо один реагент:



или два реагента:



но концентрации обоих реагентов одинаковы:

$$\begin{aligned} r &= -\frac{dC}{dt} = kC^2; \\ r &= -\frac{dC}{dt} = kC_A^1 C_B^1 = kC^2. \end{aligned} \tag{1.20}$$

Интегрирование уравнений (1.20) в пределах  $[C_0; C]$ ,  $[0; t]$  дает:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k \cdot t. \tag{1.21}$$

Иными словами, линейными координатами в случае реакции второго порядка являются  $\frac{1}{C} = f(t)$ . Таким образом, если опытные точки по зависимости  $C$  от  $t$  в координатах  $1/C$  от  $t$  группируются вдоль прямой, следовательно кинетический порядок реакции второй (см. рис. 1.5). Угловым коэффициентом прямой равен константе скорости реакции  $k$ . Единицами измерения  $k$  в случае  $n = 2$  служат

$$\left[ \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}; \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}; \frac{\text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right] \text{ и т. п.}$$

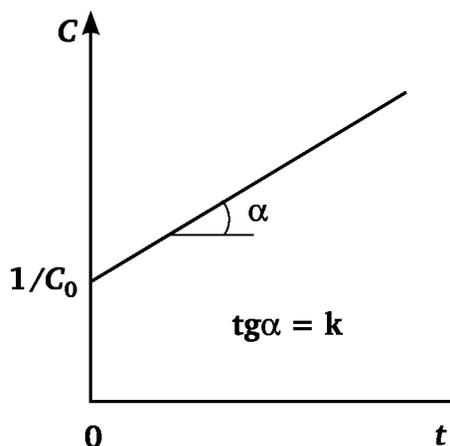


Рис. 6.6. Линейный график кинетики реакций второго порядка

Если интегрирование (1.20) производить при условии, что  $C_{0A} \neq C_{0B}$ , то получается выражение

$$\frac{1}{C_{0A} - C_{0B}} \ln \frac{C_A \cdot C_{0B}}{C_{0A} \cdot C_B} = k \cdot t.$$

Получим уравнение для времени полупревращения реакции второго порядка:

$$\begin{aligned} \frac{1}{C_0/2} - \frac{1}{C_0} &= k \cdot \tau_{1/2} \\ \tau_{1/2} &= \frac{1}{kC_0} \end{aligned} \quad (6.22)$$

В данном случае время, необходимое на превращение половины исходного количества реагента уменьшается обратно пропорционально росту этого количества.

Г. Реакции  $n$ -го порядка.

Дифференциальное уравнение кинетики реакции в этом случае имеет вид

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC^n.$$

Разделяя переменные и интегрируя в пределах от 0 до  $t$  и от  $C_0$  до  $C$ , получаем интегральное кинетическое уравнение

$$\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \quad (6.23)$$

Выражение для времени полупревращения  $\tau_{1/2}$  в этом случае имеет вид

$$\frac{1}{n-1} \left[ \frac{1}{C_0^{n-1} / 2^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right] = k \cdot \tau_{1/2};$$

$$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)C_0^{n-1}} = k \cdot \tau_{1/2};$$

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kC_0^{n-1}}.$$
(6.24)

Логарифмирование уравнения (6.24) дает:

$$\lg \tau_{1/2} = \lg \frac{2^{n-1}}{(n-1)k} - (n-1) \lg C_0.$$
(6.25)

Из уравнения (6.25) вытекает метод экспериментального определения порядка реакции. С этой целью определяют время полупревращения реакции при нескольких начальных концентрациях реагента. Далее полученные опытные значения  $\tau_{1/2}$  и  $C_0$  откладывают на графике  $\lg \tau_{1/2}$  против  $C_0$ , из углового коэффициента определяют порядок реакции  $\alpha = -(n-1)$ .

### 6.3. Методы определения порядка реакции

Как уже указывалось выше, порядок реакции является эмпирической величиной и не может быть рассчитан теоретически, если неизвестен механизм реакции. Существует несколько методов экспериментального определения<sup>1</sup> порядков реакции по веществам и общего порядка реакции.

**1. Метод подстановки.** Порядок реакции можно установить, проверив, какое из кинетических уравнений лучше описывает зависимость  $C = f(t)$ . Для этого измеряют концентрации реагента  $C$  в различные моменты времени реакции  $t$ , подставляют их в кинетические уравнения нулевого:

$$k = \frac{1}{t}(C_0 - C),$$

первого

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C},$$

---

<sup>1</sup> Если в реакции участвует несколько веществ, то при определении порядка реакции по одному из них, например, реагенту А, добиваются, чтобы в ходе реакции изменялась только концентрация этого реагента. Все другие исходные вещества берутся в большом избытке, чтобы их начальная концентрация была намного больше количества прореагировавшего вещества А. В этом случае концентрации всех реагентов, кроме А, в течение опыта можно принять постоянными.

второго

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$$

и т. д. порядка. Для каждой пары  $C$  и  $t$  вычисляют константу скорости. Реакция принимается того порядка, константа скорости которого практически постоянна при всех  $C$  и  $t$  (колеблется около какой-то средней величины и отклонения от среднего лежат в пределах погрешности ее определения).

**2. Графический метод.** Полученные опытные данные зависимости концентрации реагента  $C$  от времени реакции  $t$  представляют в линейных координатах реакций нулевого ( $C$  от  $t$ ), первого ( $\ln C$  от  $t$ ), второго ( $1/C$  от  $t$ ) и т. д. Порядок реакции тот, в координатах которого точки группируются вдоль прямой. По тангенсу угла наклона прямой определяют константу скорости реакции.

**3. Определение порядка реакции из зависимости времени полупревращения от исходного количества реагента.** Этот метод предложен А. В. Раковским. Время полупревращения (период полураспада)  $\tau_{1/2}$  для реакций различного порядка по-разному зависит от начальной концентрации реагента  $C_0$ . Так, для реакции первого порядка оно не зависит от  $C_0$  (6.19), для реакции второго порядка обратно пропорционально  $C_0$  (6.22), а для нулевого порядка прямо пропорционально  $C_0$  (6.15). В общем случае для определения порядка реакции получают зависимость  $\tau_{1/2}$  от  $C_0$ , опытные данные представляют в координатах  $\ln \tau_{1/2}$  против  $\ln C_0$  (6.25). Через отложенные точки проводят прямую, тангенс угла ее наклона равен  $(n - 1)$ .

При этом отношение двух времен  $\tau_{1/2}$ , соответствующих двум начальным концентрациям, равно:

$$\frac{\tau'_{1/2}}{\tau''_{1/2}} = \left( \frac{C''_0}{C'_0} \right)^{n-1},$$

откуда

$$n = 1 + \frac{\ln \frac{\tau'_{1/2}}{\tau''_{1/2}}}{\ln \frac{C''_0}{C'_0}}.$$

Таким образом, порядок реакции можно установить, проведя всего два опыта (**метод Оствальда — Ноесса**). Понятно, что точность определения  $n$  в этом случае существенно ниже.

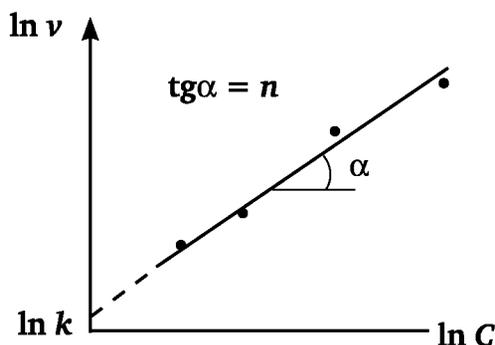
**4. Метод графического дифференцирования кинетической кривой.** Суть метода, предложенного Вант-Гоффом, заключается в следующем. Логарифмирование кинетического уравнения  $n$ -го порядка

$$r = k \cdot C^n$$

дает:

$$\ln r = \ln k + n \cdot \ln C.$$

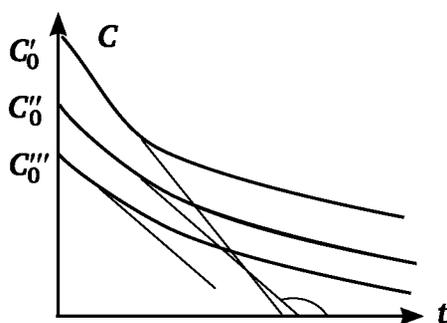
Таким образом, определив скорость реакции  $r$  при различных концентрациях реагента  $C$  и отложив полученные данные в координатах  $\ln r$  от  $\ln C$ , из тангенса угла наклона проведенной через точки прямой (рис. 6.6) можно вычислить порядок реакции  $n$ . При этом отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $\ln k$ .



**Рис. 6.6. Определение порядка реакции методом графического дифференцирования кинетической кривой**

Определение зависимости  $r$  от  $C$  обычно осуществляют двумя способами.

1. Получают кинетические кривые при различных начальных концентрациях реагента  $C_0$  (рис. 6.7). Проведя касательные к кривым в начале координат (графически дифференцируют при  $C \rightarrow 0$ ) и измерив тангенс угла их наклона, получают зависимость начальной скорости реакции  $r_0 = -\frac{dC}{dt}_{C \rightarrow 0}$  от начальной концентрации  $C_0$ . Далее строят график в координатах  $\ln r_0 = f(\ln C_0)$  и определяют из него  $n$  и  $k$ , как это описано выше.

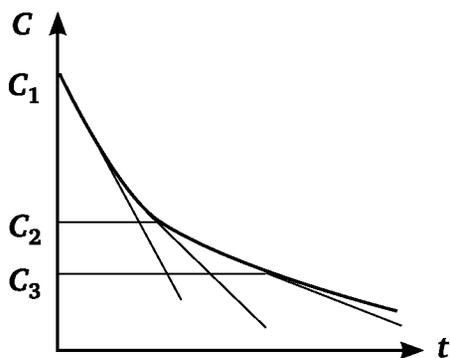


**Рис. 6.7. Определение начальной скорости реакции методом графического дифференцирования при различных начальных концентрациях реагента  $C'_0, C''_0, C'''_0$**

2. Получают только одну кинетическую кривую (при одном значении  $C_0$ ) и проводят к ней касательные в различных точках — при различных

$C$  (рис. 6.8). Измеряют тангенсы угла наклона касательных: они равны скорости реакции  $r = -\frac{dC}{dt}$  при указанных значениях  $C$ . Откладывают полученные данные в координатах  $\ln r = f(\ln C)$  и вычисляют  $n$  и  $\ln k$ .

Порядок реакции, определенный первым способом, называют **концентрационным**. Он получен в условиях, когда в системе присутствуют только исходные вещества: образующиеся в ходе реакции промежуточные вещества и продукты реакции могут затормозить или ускорить реакцию, изменяя тем самым ее порядок по веществу. Следовательно, порядок реакции, найденный вторым способом (его называют **временным**), в общем случае может отличаться от концентрационного.



**Рис. 6.8. Определение скорости реакции методом графического дифференцирования одной кинетической кривой при различных концентрациях  $C_1, C_2, C_3$**

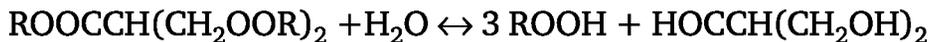
Действительно, если образующиеся вещества тормозят реакцию, то временной порядок выше концентрационного: скорость по ходу реакции снижается в большей степени (степень и есть порядок реакции), чем если бы она уменьшалась только за счет уменьшения концентрации реагента. И наоборот, если образующиеся вещества ускоряют реакцию (проявление автокатализа), то временной порядок меньше концентрационного.

### 6.3. Сложные реакции

Как уже отмечалось, большинство химических реакций в природе являются сложными, т.е. состоящими из нескольких элементарных реакций. Кинетический анализ в этом случае был бы невозможен без упрощающего допущения, что каждая элементарная реакция протекает независимо от других. Это предположение получило название принципа независимости элементарных стадий. С его учетом можно принять, что полное изменение в системе есть сумма изменений в результате отдельных элементарных реакций. Следует лишь иметь в виду, что это допущение может дать неверные результаты: известно множество

сложных реакций, например, сопряженных, в которых проявляется взаимное влияние отдельных стадий.

Примером сложной многоступенчатой гетерогенной реакции является гидролиз жиров — процесс химического взаимодействия глицеролов жирных кислот с водой:



Установлено, что процесс происходит ступенчато, с образованием в качестве промежуточных продуктов ди- и моноглицеролов. Каждая из последовательных стадий является бимолекулярной. Необходимо отметить **автокаталитический** (см. далее автокатализ) характер этой реакции. Промежуточные продукты реакции гидролиза (моно- и диглицеролы) более полярны, чем триглицеролы. Накопление их в реакционной массе увеличивает растворимость воды в жире, а следовательно, обеспечивает большую скорость дальнейшего гидролиза. Обладая поверхностно-активными свойствами, моно- и диглицеролы способствуют образованию водно-жировых эмульсий, что дополнительно увеличивает поверхность контакта жировой и водной фаз и ускоряет реакцию омыления.

Реакция меланоидинообразования (образование меланоидов из белка и углеводов) при варке ирисных масс протекает также в несколько стадий, т.е. является примером последовательной реакции. Скорость отдельных стадий зависит от температуры, pH среды, состава смеси, концентрации реагирующих веществ.

### 6.3.1. Обратимые (двухсторонние) реакции

Обратимой<sup>1</sup> (двухсторонней) называют одностадийную реакцию, состоящую из элементарных реакций, идущих в прямом и в обратном направлениях. Проведем кинетический анализ простейшей обратимой реакции, элементарные стадии которой первого порядка:



В этом случае в реакционном пространстве протекают одновременно химические превращения веществ:  $A$  в  $B$  и  $B$  в  $A$ . Понятно, что общая (результатирующая) скорость реакции равна разности скоростей в прямом и обратном направлениях:

$$r = r_1 - r_{-1}, \quad (6.27)$$

где  $r_1 = k_1 C_A$  и  $r_{-1} = k_{-1} C_B$ . Тогда

---

<sup>1</sup> Напоминаем, что в термодинамике обратимыми называют процессы, после кругового осуществления которых в системе не остается ни каких изменений. В главе 2 было показано, что для обратимого осуществления процесс должен происходить бесконечно медленно (квазистатически) непрерывно через состояния равновесия.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_{-1} C_B. \quad (6.28)$$

В полученном уравнении три переменные  $C_A$ ,  $C_B$  и  $t$ , для интегрирования уравнения следует выразить концентрации участников реакции друг через друга. Пусть в момент времени  $t = 0$  начальные концентрации веществ  $A$  и  $B$  были  $C_{0A}$  и  $C_{0B}$ , ко времени  $t$  в единице объема прореагировало  $x$  моль  $A$ , при этом образовалось также  $x$  моль  $B$ . Тогда из условия стехиометрии реакции можно записать:

$$C_A = C_{0A} - x \text{ и } C_B = C_{0B} + x. \quad (6.29)$$

Подставив эти уравнения в (6.28), получаем:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(C_{0A} - x) - k_{-1}(C_{0B} + x).$$

Проведя алгебраические преобразования, получаем выражение

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 C_{0A} - k_{-1} C_{0B}) - (k_1 + k_{-1})x. \quad (6.30)$$

Любая двухсторонняя реакция протекает до состояния равновесия, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной  $r_1 = r_{-1}$ , т.е.  $k_1 \bar{C}_A = k_{-1} \bar{C}_B$ . Тогда:

$$\frac{\bar{C}_B}{\bar{C}_A} = \frac{C_{0B} + \bar{x}}{C_{0A} - \bar{x}} = K_C = \frac{k_1}{k_{-1}}. \quad (6.31)$$

Здесь  $K_C$  — константа равновесия реакции, выраженная через концентрации.

При этом на макроуровне кажется, что в целом в системе ничего не происходит. Например, если бы в ходе реакции образовывался окрашенный реагент, то при достижении равновесия интенсивность окраски перестала бы изменяться. На самом же деле и прямая реакция, и обратная продолжают идти, но скорости их равны. По этой причине такое равновесие в системах называют подвижным, или динамическим.

В состоянии равновесия  $dx/dt = 0$  и  $x = \bar{x}$ , где  $x$  — количество  $A$ , прореагировавшее до установления в системе равновесия. Тогда из формулы (6.31) следует:

$$(k_1 C_{0A} - k_{-1} C_{0B}) = (k_1 + k_{-1})\bar{x},$$

отсюда

$$\bar{x} = \frac{(k_1 C_{0A} - k_{-1} C_{0B})}{(k_1 + k_{-1})}. \quad (6.32)$$

Если множитель  $(k_1 + k_{-1})$  в уравнении (6.30) вынести за скобки, то

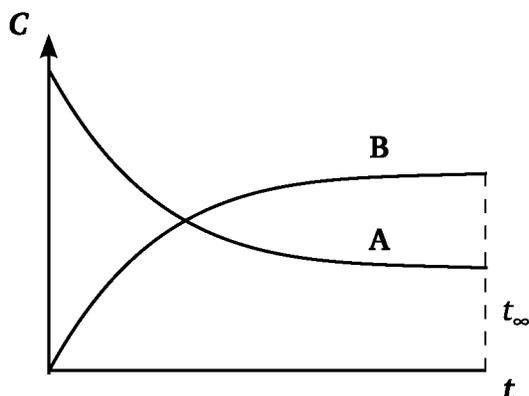
$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1}) \left[ \frac{(k_1 C_{0A} - k_{-1} C_{0B})}{(k_1 + k_{-1})} - x \right]$$

или с учетом (6.32) получаем:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})(\bar{x} - x). \quad (6.33)$$

Разделяя переменные и интегрируя полученное выражение от  $t = 0$  до  $t$  и от  $x = 0$  до  $\bar{x}$ , приходим к формуле

$$\ln \frac{\bar{x}}{\bar{x} - x} = (k_1 + k_{-1})t. \quad (6.34)$$



**Рис. 6.9. Зависимость концентраций участников обратимой реакции от времени:**

$\bar{C}_B$  и  $\bar{C}_A$  — равновесные концентрации B и A (здесь  $C_{0B} = 0$ )

Нетрудно заметить, что (6.34) аналогично полученному ранее кинетическому уравнению первого порядка (1.16) с тем лишь различием, что вместо  $C_0$ ,  $C$  и  $k$  в нем фигурируют  $\bar{x}$ ,  $(\bar{x} - x)$  и  $(k_1 + k_{-1})$  соответственно.

Потенцируя уравнение (6.34), получаем зависимость  $x$  от времени:

$$x = \bar{x}[1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t}].$$

По этому уравнению можно вычислить концентрации исходного вещества A или продукта реакции B в любой момент времени. Изменение концентраций  $C_A$  и  $C_B$  во времени изображены на рис. 6.9.

Из уравнения (6.34) следует:

$$(k_1 + k_{-1}) = \frac{1}{t} \ln \frac{\bar{x}}{\bar{x} - x}. \quad (6.35)$$

Таким образом, если при изучении кинетики реакции удастся определить  $\bar{x}$ , то по уравнению (6.35) можно вычислить сумму констант

скорости прямой и обратной реакций<sup>1</sup>. Зная константу равновесия  $K_C$  (вычисляется по уравнению (6.31)) и сумму  $(k_1 + k_{-1})$ , легко вычислить каждую константу в отдельности:

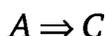
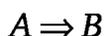
$$k_1 = \frac{(k_1 + k_{-1})K_C}{1 + K_C}; \quad k_{-1} = \frac{(k_1 + k_{-1})}{1 + K_C}.$$

Величину  $K_C$  можно рассчитать также исходя из термодинамических свойств участников реакции. Далее, зная сумму  $(k_1 + k_{-1})$ , можно разделить константы  $k_1$  и  $k_{-1}$  порознь.

### 6.3.2. Параллельные реакции

В параллельных реакциях исходные вещества участвуют одновременно в нескольких реакциях с образованием различных продуктов. Примером параллельной реакции может служить взаимодействие CO и H<sub>2</sub>. Продуктами этой реакции являются метанол, смесь углеводородов и т. п. Меняя катализатор и условия проведения реакции, можно добиться преимущественного получения интересующего нас продукта.

Рассмотрим простейший случай параллельной реакции, когда одно исходное вещество A в результате двух элементарных односторонних реакций первого порядка превращается в продукты B и C:



Пусть в начальный момент времени ( $t = 0$ ) в системе присутствует только вещество A. В этом случае общая скорость реакции  $r$  равна сумме скоростей по каждому направлению ( $r_1 + r_2$ ). Тогда для параллельных реакций кинетическое уравнение в дифференциальной форме может быть записано следующим образом:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A - k_2 C_A = -(k_1 + k_2) C_A. \quad (6.36)$$

Интегрирование полученного уравнения дает:

$$C_A = C_{0A} e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (6.37)$$

или

$$\ln C_A = \ln C_{0A} - (k_1 + k_2)t. \quad (6.38)$$

<sup>1</sup> Сумму констант скорости прямой и обратной реакций можно определить из тангенса угла наклона прямой, проведенной через опытные точки зависимости  $x = f(t)$ , представленные в координатах  $\ln \frac{\bar{x}}{\bar{x} - x} = f(t)$ .

Уравнения (6.37) и (6.38) отличаются от аналогичных уравнений для необратимой реакции первого порядка лишь тем, что в них вместо  $k$  входит сумма констант скоростей двух реакций<sup>1</sup>.

Скорость образования каждого продукта реакции в соответствии с (6.37) описывается уравнениями

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_{0A} e^{-(k_1+k_2)t};$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_{0A} e^{-(k_1+k_2)t}.$$

Интегрирование этих уравнений дает:

$$C_A = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C_{0A} (1 - e^{-(k_1+k_2)t});$$

$$C_C = \frac{k_2}{k_1 + k_2} C_{0A} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}).$$
(6.39)

Из выражений (6.39) видно, что для параллельных реакций, протекающих согласно приведенной выше схеме, соотношение концентраций продуктов реакции В и С в любой момент времени  $t$  постоянно и равно  $C_B/C_C = k_1/k_2$ . Таким образом, определив в момент времени  $t$  концентрации продуктов В и С, можно найти отношение констант скоростей реакций. Зная же сумму констант скоростей и их отношение, можно определить константы скорости каждой реакции порознь.

При большем числе параллельных реакций кинетические закономерности будут аналогичными. Так, для реакции, состоящей из  $n$  одновременно протекающих процессов, кинетические уравнения аналогичны (6.37) и (6.38), но сумма констант скорости в них ( $k_1 + k_2 + \dots + k_n$ ). Отношение концентраций продуктов реакции в любой момент времени постоянно и равно отношению констант  $k_1 : k_2 : \dots : k_n$ , а доля любого  $i$ -го продукта в реакционной смеси определяется величиной  $\frac{k_i}{k_1 + k_2 + \dots + k_n}$ . Если константа скорости  $k_1$  первой реакции существенно

больше остальных ( $k_1 \gg k_2, k_3, \dots, k_n$ ), то такую реакцию называют основной, а другие — побочными. Для получения целевого продукта с высоким выходом следует подобрать такой катализатор и такие условия осуществления реакции, чтобы она стала основной. Например, для получения метанола реакцией СО и Н<sub>2</sub> применяют медно-цинковый (СНМ-1) или цинк-хромовый катализаторы и давления 25—30 МПа.

<sup>1</sup> Сумму констант скорости реакций можно определить из тангенса угла наклона прямой, проведенной через опытные точки зависимости  $C_A = f(t)$ , представленные в координатах  $\ln C_A = f(t)$ .

### 6.3.3. Последовательные реакции

Последовательными называют реакции, которые протекают через ряд последовательных элементарных стадий: продукт (продукты) первой стадии является реагентами второй и т. д. Рассмотрим простейший случай последовательной реакции, состоящий из двух односторонних реакций первого порядка:



Пусть в начальный момент времени в системе содержится только вещество  $A$ , промежуточное вещество  $B$  и продукт  $C$  отсутствуют.

Скорость каждой из стадий в соответствии с законом действующих масс выражается уравнением

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 C_A, \\ r_2 &= k_2 C_B. \end{aligned} \quad (6.40)$$

Составим дифференциальные уравнения скорости образования и расходования участников реакции, применяя принцип независимости стадий и основной постулат химической кинетики:

$$\begin{aligned} \text{а) } \frac{dC_A}{dt} &= -k_1 C_A; \\ \text{б) } \frac{dC_B}{dt} &= k_1 C_A - k_2 C_B; \\ \text{в) } \frac{dC_C}{dt} &= k_2 C_B. \end{aligned} \quad (6.41)$$

Вещество  $A$  принимает участие (расходуется) только в первой стадии, вещество  $B$  — является продуктом в первой стадии и исходным веществом — во второй, а вещество  $C$  — продукт второй стадии. При  $t = 0$   $C_A = C_{0A}$ ,  $C_{0B} = C_{0C} = 0$ , а при  $t > 0$   $C_A + C_B + C_C = C_{0A}$ .

Уравнение (6.41а) интегрируется как обычное кинетическое уравнение первого порядка (см. (6.16) и (6.18)):

$$C_A = C_{0A} e^{-k_1 t}. \quad (6.42)$$

Подставив уравнение (6.42) в (6.41в), получим:

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_{0A} e^{-k_1 t} - k_2 C_B.$$

Умножим левую и правую части уравнения на  $e^{k_2 t}$  и произведем алгебраические преобразования:

$$\frac{dC_B}{dt} e^{k_2 t} + k_2 C_B e^{k_2 t} = k_1 C_{0A} e^{-(k_1 - k_2)t}. \quad (6.43)$$

Левая часть уравнения (6.43) есть не что иное как  $d(C_B e^{k_2 t}) / dt$ . Тогда формулу (6.43) можно записать следующим образом:

$$d(C_B e^{k_2 t}) = k_1 C_{0A} e^{-(k_1 - k_2)t} dt.$$

Интегрирование полученного выражения дает:

$$C_B e^{k_2 t} = k_1 C_{0A} e^{-(k_1 - k_2)t} \left[ -\frac{1}{k_1 - k_2} \right] + \text{const.}$$

Решение относительно  $C_B$  имеет вид

$$C_B = \frac{k_1 C_{0A} e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \text{const} \cdot e^{-k_2 t}.$$

При  $t = 0$   $C_B = 0$ , следовательно  $\text{const} = -\frac{C_{0A} k_1}{k_2 - k_1}$ . Окончательно имеем:

$$C_B = \frac{C_{0A} k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \quad (6.44)$$

Концентрация  $C_C = C_{0A} - C_A - C_B$ , тогда с учетом выражений (6.42) и (6.44)

$$C_C = C_{0A} \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right). \quad (6.45)$$

На рис. 6.10 представлены кривые изменения концентраций веществ  $A$ ,  $B$  и  $C$  (кинетические кривые). Концентрация реагента  $A$  уменьшается по экспоненциальному закону (кривая  $A$ ), кривая изменения концентрации промежуточного вещества  $B$  (кривая  $B$ ) проходит через максимум при  $t_{\text{max}}$ . Для определения координат этого максимума приравняем нулю выражение первой производной  $dC_B / dt = 0$ :

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{C_{0A} k_1}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 t_m} + k_2 e^{-k_2 t_m}) = 0,$$

откуда

$$t_m = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} = \frac{\ln \gamma}{(\gamma - 1)k_1},$$

где  $\gamma = k_2 / k_1$ .

Времени  $t_{\text{max}}$  отвечает максимальная концентрация промежуточного вещества  $B$ :

$$C_{B\max} = \frac{C_{0A}}{\gamma - 1} \left( e^{\frac{\ln \gamma}{\gamma - 1}} - e^{-\frac{\gamma \ln \gamma}{\gamma - 1}} \right).$$

Учитывая, что  $e^{\ln \gamma} = \gamma$ , полученное уравнение можно преобразовать в формулу

$$C_{B\max} = \frac{C_{0A}}{\gamma - 1} \left( \gamma^{\frac{1}{\gamma - 1}} - \gamma^{-\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \right).$$

Окончательно имеем:

$$C_{B\max} = C_{0A} \gamma^{\frac{1}{\gamma - 1}}. \quad (6.46)$$

Согласно (6.46) величина  $C_{B\max}$  не зависит от значения констант  $k_2$  и  $k_1$ , а определяется только их отношением. С увеличением  $\gamma$  величина  $C_{B\max}$  снижается. При постоянстве  $k_1$  увеличение  $\gamma$  приводит к снижению  $t_{\max}$ . Другими словами, при постоянном значении  $k_1$  увеличение  $\gamma$  приводит к снижению  $C_{B\max}$ , а положение самого максимума смещается к началу координат. Это и понятно: увеличение  $\gamma$  обусловлено увеличением  $k_2$  (при постоянстве  $k_1$ ), т.е. образующееся промежуточное вещество  $B$  с большей скоростью вступает в реакцию и концентрация его снижается.

Обсудим теперь закономерности изменения во времени концентрации продукта  $C$ . Кривая ( $C$ ) на рис. 6.10 имеет S-образную форму (с точкой перегиба), т.е. накопление вещества происходит неравномерно. Сначала концентрация  $C$  увеличивается медленно: в системе еще мала концентрация  $B$ , из которого  $C$  образуется (период индукции). Затем, с ростом концентрации  $B$  (вплоть до максимума), накопление продукта  $C$  убыстрится, а после точки перегиба скорость его накопления вновь замедляется.

Время, отвечающее точке перегиба на кривой, равно  $t_{\max}$  — времени достижения максимальной концентрации  $C_B$ . В этом легко убедиться, если приравнять к нулю вторую производную  $d^2C/dt^2 = 0$ . С увеличением отношения  $\gamma = k_2/k_1$  точка перегиба (как и  $t_{\max}$ ) смещается к началу координат.

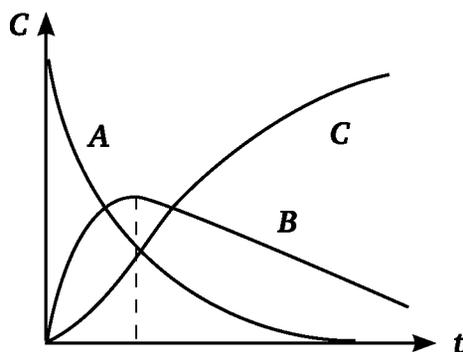
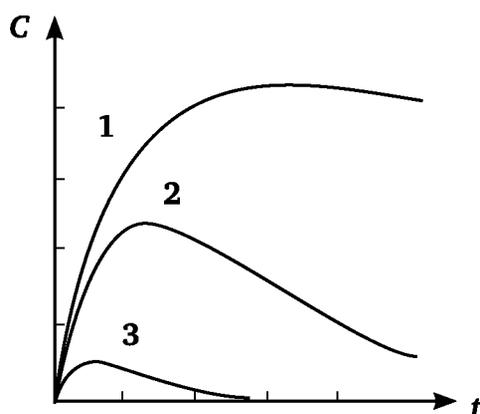


Рис. 6.10. Кинетические кривые изменения концентрации веществ в ходе последовательной реакции первого порядка  $A \Rightarrow B \Rightarrow C$

В завершение параграфа рассмотрим кинетические закономерности протекания последовательных реакций в двух крайних случаях:  $k_1 \gg k_2$  и  $k_2 \gg k_1$ .

1. При  $k_1 \gg k_2$  скорость образования промежуточного вещества  $B$  значительно выше скорости его расходования. Согласно выражению (6.46) величина  $C_{B_{\max}}$  в этом случае близка к  $C_{0A}$ . Начиная с определенного момента  $t > t_{\max}$ , первым слагаемым в уравнении (6.44) можно пренебречь по сравнению со вторым, тогда:

$$C_B = C_{0A}e^{-k_2t}.$$



**Рис. 6.11. Кинетические кривые накопления промежуточного продукта  $B$  в последовательной реакции первого порядка  $A \Rightarrow B \Rightarrow C$  при различных соотношениях констант скоростей расходования и образования промежуточного продукта  $\gamma$ :**

1 — 0,95; 2 — 5; 3 — 10 Таким образом, последовательная реакция в этом случае протекает как обычная реакция первого порядка. Реагент  $A$  практически мгновенно превращается в  $B$ , а тот уже медленно, в согласии с кинетикой первого порядка, превращается в  $C$ .

Отсюда вытекает важный для практики вывод: если целевым продуктом реакции является промежуточное вещество  $B$ , то для увеличения его выхода следует обеспечить условия, когда  $k_1 \gg k_2$ . Это достигается, например, использованием селективного катализатора, который избирательно ускоряет лишь первую стадию реакции.

2. При  $k_2 \gg k_1$  скорость образования промежуточного продукта  $B$  намного меньше скорости его расходования: образовавшись, он мгновенно вступает в реакцию. Отсюда следует, что концентрация промежуточного вещества в ходе реакции будет очень малой (см. рис. 6.11). Действительно, начиная с некоторого момента времени  $t > t_{\max}$  в уравнении (6.44) вторым слагаемым можно пренебречь по сравнению с первым, тогда

$$C_B \approx \frac{C_{0A}k_1}{k_2}e^{-k_1t}. \quad (6.47)$$

Видно, что если  $k_2 \gg k_1$ , то  $C_B$  мало при любом  $t$ . Из выражений (6.42) и (6.47) можно найти отношение  $C_B/C_A$ :

$$\frac{C_B}{C_A} = \frac{\frac{k_1}{k_2} C_{0A} e^{-k_1 t}}{C_{0A} e^{-k_1 t}} \approx \frac{k_1}{k_2} = \text{const.} \quad (6.48)$$

Следовательно, по ходу реакции отношение  $C_B/C_A$  не изменяется — устанавливается режим, при котором скорость накопления промежуточного вещества в системе примерно равна скорости его расходования. При этом условии концентрация промежуточного вещества остается в ходе реакции приблизительно постоянной. Такой режим протекания последовательных реакций называют квазистационарным (приставка «квази-» означает «якобы»). Понятно, что истинный стационарный режим может быть реализован при условии, что скорость образования промежуточного вещества точно равна скорости его расходования и  $dC_B/dt = 0$ . Это достигается лишь в так называемых открытых системах (проточных), когда убыль реагента в ходе реакции постоянно компенсируется поступлением нового, а образовавшийся продукт непрерывно отводится из зоны реакции.

Следует отметить, что полученные нами сравнительно простые аналитические выражения (6.42), (6.44) и (6.45) для концентраций веществ — участников реакций возможны лишь для простейшего случая — последовательных реакций первого порядка. Если стадии последовательных реакций имеют порядок выше первого и наряду с ними протекают и параллельные реакции, то система дифференциальных кинетических уравнений аналитически вообще может не решаться. В этих случаях пользуются численными методами (с помощью компьютера) или применяют приближенные решения. Ознакомимся с этими методами.

#### 6.3.4. Методы приближенного установления кинетических закономерностей сложных реакций

Анализ кинетических закономерностей сложных реакций проводят, применяя определенные допущения. Эти допущения во многих случаях позволяют выразить концентрации промежуточных веществ, обычно не измеряемые в ходе экспериментов, через концентрации реагентов и продуктов реакции и тем самым получить простое выражение для скорости реакции — кинетическое уравнение.

**1. Принцип независимости элементарных стадий (независимости протекания реакций).** Этот принцип мы уже использовали выше при выводе кинетических уравнений сложных реакций.

Число элементарных актов химического взаимодействия по сравнению с общим числом столкновений молекул, происходящих в единице объема, пренебрежимо мало, а совершаются они практически мгновенно ( $\sim 10^{-11}$  с). Поэтому можно принять, что каждый акт хими-

ческой реакции протекает независимо от других. Таким образом, если в системе совершается несколько элементарных реакций (стадий), то каждая из них происходит по тем же законам и с той же скоростью, как и в отсутствие других реакций при тех же концентрациях и температуре. Если в системе протекает несколько элементарных реакций с участием одного и того же вещества, то изменение концентрации последнего определяется алгебраической суммой скоростей каждой стадии, умноженных на стехиометрический коэффициент этого вещества в данной стадии:

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_j^R \nu_{ij} r_j,$$

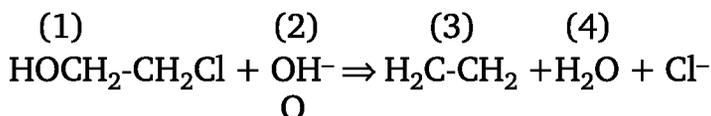
где  $i$  — номер вещества;  $j$  — номер стадии (всего стадий в механизме  $R$ ).

**2. Метод квазистационарных концентраций** был разработан М. Боденштейном и Н. Н. Семеновым (нобелевские лауреаты 1961 г.) и носит их имя. Метод основан на предположении, что в условиях стационарности или квазистационарности скорость образования каждого промежуточного вещества равна скорости его расходования. Иными словами, концентрации промежуточных веществ в ходе реакции не изменяются, и для них можно записать:

$$-\frac{dC_i}{dt} = 0.$$

Сделав такое предположение, мы тем самым заменяем систему дифференциальных уравнений системой алгебраической. Решение последней уже не представляет сложности. Причем в ходе такого решения неизвестные нам концентрации промежуточных веществ, как правило, удается выразить через концентрации реагентов, измеряемые в ходе эксперимента. В итоге мы получаем кинетическое уравнение реакции.

Рассмотрим применение этого метода на примере вывода кинетического уравнения реакции получения оксида этилена:



Она включает две стадии:

1)  $\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  (отщепление протона);

2)  $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl} \Rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{Cl}^-$  (отщепление хлора и циклизация)

Промежуточным в данной реакции является вещество  $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$  ( $x$ ). Запишем условие стационарности его концентрации  $C_x$ :

$$\frac{dC_x}{dt} = k_1 C_1 C_2 - k_{-1} C_x C_4 - k_2 C_x = 0.$$

Из полученного уравнения можно выразить концентрацию  $C_x$  через концентрации исходных веществ  $C_1$ ,  $C_2$  и продукта  $C_4$ :

$$C_x = \frac{k_1 C_1 C_2}{k_{-1} C_4 + k_2}.$$

Скорость реакции в целом равна скорости образования оксида этилена и в согласии с законом действующих масс определяется из уравнения:

$$r = r_2 = \frac{dC_3}{dt} = k_2 C_x = \frac{k_2 k_1 C_1 C_2}{k_{-1} C_4 + k_2}.$$

Концентрацию воды (реакция происходит в водном растворе) можно считать постоянной  $C_4 = \text{const}$ , тогда знаменатель уравнения также является постоянной величиной. Окончательно имеем:

$$r = k_{\text{эф}} C_1 C_2,$$

где  $k_{\text{эф}} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} C_4 + k_2}$  — эффективная константа скорости. Другими словами, в условиях стационарности рассмотренная реакция описывается кинетическим уравнением второго порядка. Однако, в этом случае  $k_{\text{эф}}$  — сложный комплекс констант скоростей элементарных стадий.

Основываясь на концепции стационарных концентраций промежуточных веществ, М. И. Тёмкин развил так называемую **теорию стационарных реакций**, позволяющую получать кинетическое уравнение практически для любой сложной реакции.

**4. Принцип лимитирующей стадии.** Кроме метода стационарных концентраций в качестве упрощающего приема при выводе кинетических уравнений часто используют принцип лимитирующей стадии. Суть его в следующем. В предполагаемом многостадийном механизме реакции выбирают стадию, скорость которой принимают наименьшей, — лимитирующую стадию. Тогда все стадии механизма до лимитирующей считают обратимыми и равновесными<sup>1</sup>. В этом случае скорость всей реакции равна скорости лимитирующей стадии, а кинетическое уравнение реакции сводится к кинетическому уравнению лимитирующей стадии:

$$r_{\text{lim}} = k_{\text{lim}} \prod C_i^{n_i}.$$

Здесь  $k_{\text{lim}}$  и  $r_{\text{lim}}$  — константа скорости и скорость лимитирующей стадии соответственно;  $C_i$  и  $n_i$  — концентрации и стехиометрические коэффициенты веществ, участвующих в лимитирующей стадии. В большин-

<sup>1</sup> В противном случае будет происходить накопление веществ, участвующих в лимитирующей стадии, скорость ее станет возрастать и в итоге она перестанет быть лимитирующей.

стве случаев выразить концентрации промежуточных веществ через концентрации исходных веществ и продуктов реакции не представляет трудности. В итоге мы получаем кинетическое уравнение реакции.

**5. Принцип микрообратимости реакций (принцип детального равновесия).** Этот принцип постулирует, что прямые и обратные реакции каждой стадии сложной реакции протекают через единый активированный комплекс. Это, в свою очередь, означает, что при составлении механизма реакции все стадии следует записывать так, чтобы число частиц, участвующих в них, не превышало трех. Иными словами, молекулярность прямой и обратной реакций должна быть меньше или равна трем (лучше меньше). Стадии вида



в механизме реакций недопустимы. Действительно, в обратной реакции участвует пять частиц.

### 6.3.5. Кинетика сложных многомаршрутных реакций

Если промежуточные вещества одновременно участвуют в нескольких параллельных реакциях, приводящих к различным продуктам (итоговым уравнениям), то говорят о так называемых **многомаршрутных реакциях**. В качестве примера можно привести возможный механизм пиролиза этана, протекающий при высоких температурах:

	N <sup>(1)</sup>	N <sup>(2)</sup>	N <sup>(3)</sup>
1) <b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ⇒ 2•CH<sub>3</sub></b>	0	1	1
2) <b>CH<sub>3</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ⇒ CH<sub>4</sub> + •C<sub>2</sub>H<sub>5</sub></b>	0	2	2
3) <b>•C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ↔ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + •H</b>	1	0	0
4) <b>•H + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ↔ •C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> + H<sub>2</sub></b>	1	0	0
5) <b>2•C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ⇒ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	0	1	0
6) <b>2•C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ⇒ C<sub>2</sub>H<sub>10</sub></b>	0	0	1
<hr/>			
V <sup>(1)</sup> C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>			
V <sup>(2)</sup> 2C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> = 2CH <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>			
V <sup>(3)</sup> 3C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> = 2CH <sub>4</sub> + C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>			

Реакция складывается из шести стадий 1) — 6). Промежуточными являются вещества, выделенные в схеме жирным шрифтом, это так называемые свободные радикалы. Под чертой написаны итоговые химические уравнения реакции, они получаются сложением уравнений стадий, предварительно умноженных на числа, называемые **стехиометрическими**. Столбец стехиометрических чисел N<sup>(1)</sup> приводит к первому итоговому уравнению и т. д. Каждый столбец N<sup>(1)</sup> – N<sup>(3)</sup> определяет **маршрут реакции**. Такая запись механизма реакции означает, что, например, промежуточное вещество •CH<sub>3</sub> одновременно участвует в реакциях, приводящих к получению метана CH<sub>4</sub> в итоговых уравнениях V<sup>(2)</sup> и V<sup>(3)</sup>.

Для описания кинетики таких многомаршрутных реакций ввели понятие «скорость реакции по маршруту» (базисному маршруту).

Чтобы определить смысл этой величины, введем еще один термин — «число пробегов». Под числом пробегов стадии понимают разность числа актов стадии в прямом и в обратном направлениях. Если произошло столько пробегов каждой стадии, каково ее стехиометрическое число для данного маршрута, то говорят, что произошел один пробег реакции по этому маршруту. Один пробег по маршруту имеет своим результатом изменение числа молекул — участников реакции, определяемое итоговым уравнением маршрута. Скорость реакции по маршруту равна числу пробегов по маршруту в единичном реакционном пространстве за единицу времени.

Используя понятие «скорости по маршрутам», М. И. Тёмкин предложил выводить кинетическое уравнение реакции, используя уравнения вида

$$\sum_{P=1}^P v_s^{(P)} r^{(P)} = r_s - r_{-s}. \quad (6.49)$$

Здесь  $v_s^{(P)}$  — стехиометрическое число стадии номер  $s$  для базисного маршрута  $N^{(P)}$ ;  $r^{(P)}$  — скорость по маршруту  $N^{(P)}$ ;  $r_s$  и  $r_{-s}$  — скорости прямой и обратной элементарных реакций, составляющих в совокупности стадию  $s$ .

Такие уравнения называют «условием стационарности стадий», они записываются для каждой стадии, суммирование в них проводится по всем базисным маршрутам. В результате подобных преобразований обычно удается выразить концентрации промежуточных веществ через концентрации реагентов и продуктов реакции и получить кинетическое уравнение реакции.

Гидролиз поли- и дисахаридов (целлюлозы, целлобиозы, сахарозы) является бимолекулярной реакцией первого порядка. Величина константы скорости зависит от концентрации и активности катализатора, реакционной способности полисахарида, температуры реакции. Для увеличения скорости этой реакции температуру приходится повышать до 175—190°C, а давление — соответственно до 0,6—0,7 МПа. Концентрация серной кислоты составляет обычно 0,4—0,6%.

В кондитерской промышленности иногда вместо патоки применяют так называемый инвертный сахар. Его получают гидролизом сахарозы при 80—90°C. Эта реакция также бимолекулярна, но имеет первый порядок, поскольку проводится в большом объеме воды.

Кинетика инверсии сахарозы весьма существенна в технологиях газированных фруктовых напитков. На стадии выварки в сахарный сироп при 80—90°C добавляют раствор лимонной кислоты, под действием которой часть сахара инвертируется. Полученный инвертный сахар предотвращает кристаллизацию сахарозы и улучшает качества сиропа.

При длительном нагревании в кислой среде моносахариды, в свою очередь, распадаются с образованием окрашенных карамела-

нов и гуминовых веществ. Разложение моносахаридов является реакцией первого порядка. К реакциям первого порядка относятся также последовательные реакции гидрирования ненасыщенных жирных кислот.

Кинетика роста микроорганизмов (стадии брожения во всех бродильных производствах) при периодическом культивировании может быть представлена весьма сложной зависимостью, которая условно подразделяется на несколько последовательных фаз: лаг-фаза, переходная фаза, экспоненциальная фаза, фаза затухающего роста, стационарная фаза, фаза отмирания. Корректного математического описания всего процесса пока не существует. Однако отдельные стадии хорошо описываются в рамках формальной кинетики. Так, на самой ранней стадии (лаг-фаза) происходит процесс приспособления посевной культуры к новой среде. Предполагается, что в период лаг-фазы микробные клетки не потребляют субстрата. Численность популяции в это время не увеличивается. Формально данный процесс можно описать уравнением  $dC/dt = 0$ . С началом деления клеток численность популяции увеличивается с нарастающей скоростью, которая для экспоненциальной фазы описывается уже уравнением первого порядка:  $dC/dt = kX$ . Концентрация субстрата  $P$  на ранних стадиях (переходная фаза) остается практически постоянной (субстрат всегда содержится в значительном избытке). Тогда течение реакции, контролируемое по содержанию субстрата, подчиняется уравнению нулевого порядка, а количество образовавшегося продукта пропорционально времени реакции:  $dP/dt = k_0$ . При дальнейшем развитии реакции необходимо учитывать изменение концентрации субстрата и реакция начинает подчиняться кинетическому уравнению первого порядка

$$dP/d\tau = k(S - P),$$

где  $(S - P)$  — концентрация непрореагировавшего субстрата.

## 6.4. Теории элементарного акта химического превращения

### 6.4.1. Зависимость скорости химических реакций от температуры

Скорость большинства химических реакций чрезвычайно сильно зависит от температуры. Существует эмпирическое правило Вант-Гоффа, согласно которому, скорость химической реакции увеличивается в 2—4 раза при повышении температуры на каждые 10 градусов. Следует, однако, отметить, что данное правило соблюдается далеко не всегда. Исключением являются фотохимические реакции (см. далее).

Повышение температуры теста с 25 до 35°C увеличивает скорость спиртового брожения примерно вдвое. Соответственно возрастает и газовыделение. Чем выше температура опары (или теста), тем быстрее происходит в них увеличение кислотности. В свою очередь

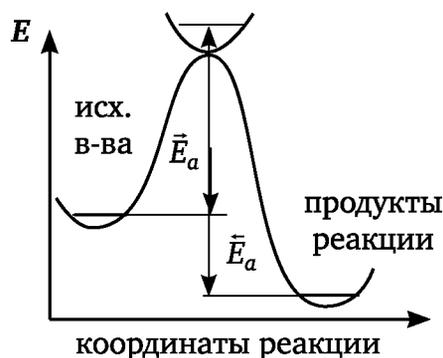
с повышением кислотности ускоряются процессы набухания и пептизации белковых веществ, изменяется активность ферментов. Для ферментативных реакций эта тенденция имеет ограничения: необходим некоторый оптимум температур.

Обращаем ваше внимание на тот факт, что температура при изменении ее на  $10^\circ$  увеличивается всего лишь на несколько процентов, а скорость реакции при этом увеличивается на сотни процентов!

Как можно объяснить столь сильную зависимость? Казалось бы, ответ очевиден: при увеличении температуры возрастает интенсивность теплового движения, т.е. увеличивается средняя скорость движения молекул, частота столкновений реагирующих молекул, а следовательно, и скорость реакции. Однако простые расчеты с применением уравнений молекулярной физики показывают, что указанные величины при повышении температуры на  $10$  градусов увеличиваются, как и температура, на несколько процентов. Скорость же — на сотни процентов!

Впервые корректное объяснение этой необычной зависимости дал С. Аррениус. Он предположил, что в реакцию вступают не все молекулы реагирующих веществ, а лишь те, энергия которых выше некоторого «энергетического барьера» — энергия активации. Подобные молекулы Аррениус назвал активными молекулами. Для реакций с сильной зависимостью скорости от температуры доля таких молекул от общего их числа ничтожно мала, т.е. большинство столкновений реагентов не заканчивается реакцией. С повышением же температуры на  $10$  градусов концентрация (доля) активных молекул в реакционном пространстве увеличивается в  $2$ — $4$  раза, и скорость реакции также возрастает в  $2$ — $4$  раза.

Природу энергии активации можно объяснить, исходя из следующих соображений. Из квантовой химии известно, что химическое превращение сопровождается перекрыванием электронных орбиталей реагирующих молекул. Лишь после их перекрывания происходит перераспределение электронной плотности с образованием новых орбиталей, т.е. новых молекул — продуктов реакции (речь идет об элементарной реакции).



**Рис. 6.12. Изменение потенциальной энергии взаимодействующих молекул в ходе химической реакции:**

$E_a$  и  $\bar{E}_a$  — энергия активации реакции в прямом и в обратном направлениях

Однако при сближении на расстояния, соизмеримые с их размером, молекулы отталкиваются друг от друга: отталкиваются одноименно заряженные электронные орбитали и ядра. Поэтому прежде чем произойдет реакция, молекулы должны преодолеть энергию отталкивания — энергию активации, причем энергия молекул должна быть больше  $E_a$ . Таким образом, в первом приближении энергия активации есть энергия отталкивания электронных орбиталей и ядер реагирующих молекул.

Энергия активации — это минимальная избыточная энергия (по сравнению со средней энергией реагирующих веществ), которой должны обладать молекулы реагентов, чтобы произошла реакция. Приведенное определение может служить лишь качественной иллюстрацией понятия энергии активации. Истинный смысл  $E_a$  раскрывает квантовая механика, согласно которой, энергия активации элементарной реакции — это высота «перевала» на диаграмме потенциальной энергии взаимодействующих молекул. На рис. 6.12 изображен «срез» такой диаграммы, на котором вдоль так называемой координаты реакции (выпрямленное сечение диаграммы с наименьшей энергией) отложена потенциальная энергия взаимодействующих молекул. Видно, что энергия проходит через максимум, его высота и есть энергия активации.

На современном уровне развития вычислительной техники теоретически рассчитать  $E_a$  (т.е. построить такую диаграмму, определить «каньон» с минимальной энергией и вычислить координаты его максимума —  $E_a$ ) удастся лишь для простейших систем, например, для случая реакции атома с двухатомной молекулой. Поэтому при изучении кинетики конкретных реакций энергию активации определяют экспериментально. Базой для такого определения служит эмпирическое уравнение Аррениуса, в которое входит  $E_a$ :

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6.50)$$

или

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}. \quad (6.51)$$

Это уравнение связывает константу скорости реакции  $k$  (т.е. скорость реакции при единичных концентрациях реагентов) с температурой  $T$ . В нем  $A$  — предэкспоненциальный множитель (стоит перед экспонентой);  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Из уравнения следует, что чем больше величина  $E_a$ , тем ниже при данной температуре скорость реакции и тем сильнее скорость зависит от температуры.

Для определения  $E_a$  получают экспериментальную зависимость  $k$  (или скорости реакции) от температуры. Полученные данные представляют в линейных координатах уравнения Аррениуса (аррениусов-

ских координатах)  $\ln k = f(1/T)$ . Через полученные точки проводят прямую линию, тангенс угла наклона которой равен  $-E_a/R$  (рис. 6.13). Рассчитать  $A$  и  $E_a$  из опытных данных можно также с помощью компьютера.

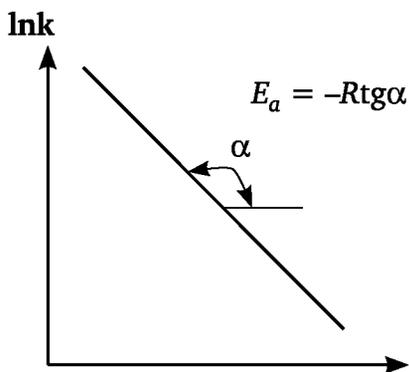


Рис. 6.13. Определение энергии активации графическим методом

Понятно, что для элементарных реакций константы  $A$  и  $E_a$  имеют физический смысл, и их значения практически не зависят от температуры. В табл. 6.1 приведены константы уравнения Аррениуса некоторых реакций.

Таблица 6.1

Константы уравнения Аррениуса для некоторых реакций

Реакции	$A$	$E_a$ , кДж/моль
$C_2H_5Br \Rightarrow C_2H_4 + HBr$	$7,2 \cdot 10^{12}$	218,0
$CH_3COOC_2H_5 \Rightarrow CH_3COOH + C_2H_4$	$3,2 \cdot 10^{12}$	200,5
$N_2O_4 \Rightarrow 2NO_2$	$1 \cdot 10^{16}$	54,4
$H_2 + C_2H_4 \Rightarrow C_2H_6$	$4 \cdot 10^{13}$	180,5
$2NO_2 \Rightarrow 2NO + O_2$	$9,4 \cdot 10^{12}$	112,6
$CH_3 + CH_3 \Rightarrow C_2H_6$	$1,03 \cdot 10^4$	~0
$H + HBr \Rightarrow H_2Br$	$1,3 \cdot 10^{13}$	4,6

Из таблицы видно, что значения  $A$  и  $E_a$  изменяются в очень широких пределах и зависят от природы реагентов и среды, в которой реакция протекает<sup>1</sup>. Так, энергия активации цепных реакций близка к нулю; напротив, у реакций, связанных с диссоциацией молекул,  $E_a$  высока и сопоставима с энергией рвущихся связей. Для сложных реакций зависимость  $k$  от температуры может не описываться уравнением Аррениуса, т.е. величины  $A$  и  $E_a$  являются некоторыми функциями температуры. Если же уравнение (6.50) все же применимо для кинетики сложной реакции, то константы его  $A$  и  $E_a$  не имеют четкого физиче-

<sup>1</sup> Как будет показано ниже, величины  $A$  и  $E_a$  можно сильно изменять, применяя катализаторы.

ского смысла: скорее — это технологические параметры, необходимые для расчетов при проектировании промышленных реакторов. Для многих реакций они определены опытным путем, и их значения можно найти в литературе.

Физический смысл энергии активации в общих чертах мы выяснили, теперь перейдем к обсуждению другой константы уравнения Аррениуса — предэкспоненциального множителя  $A$ . Его физический смысл раскрывают теорию активных соударений и теорию абсолютных скоростей реакции (теорию активированного комплекса).

#### 6.4.2. Теория активных соударений

Теория активных соударений — исторически первая теория, в которой взгляды Аррениуса получили дальнейшее развитие. Согласно этой теории, элементарные акты химической реакции осуществляются при столкновении молекул реагентов (продолжительностью  $10^{-12}$ — $10^{-13}$  с), обладающих кинетической энергией, превышающей энергию активации. Такие столкновения считаются активными.

Чтобы получить математическое выражение для  $A$ , представим себе ситуацию, когда для какой-то реакции энергия активации равна нулю  $E_a = 0$ . Тогда сомножитель уравнения Аррениуса  $e^{-\frac{E_a}{RT}} = 1$ , и, следовательно,  $A = k$ : сколько раз столкнулись молекулы, столько раз и прореагировали. Иными словами, в рассматриваемом случае предэкспоненциальный множитель  $A$  равен общему числу соударений молекул реагентов, происходящих в единичном объеме в единицу времени. В математическом аппарате молекулярно-кинетической теории имеется уравнение, определяющее данное число соударений молекул:

$$z_0 = \pi \left[ \frac{d_1 + d_2}{2} \right] \left[ \frac{8RT}{\pi \cdot m^*} \right]^{1/2}, \quad (6.51)$$

где  $d_1$  и  $d_2$  — газокинетические диаметры реагирующих молекул (приводятся в справочниках),  $m^*$  — приведенная масса,

$$m^* = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

В таком контексте  $A = z_0$  — общее число соударений молекул реагентов, происходящих в единичном объеме в единицу времени, а сомножитель  $e^{-\frac{E_a}{RT}}$  — доля соударений (от общего числа  $A$ ), приводящих к реакции. Их произведение дает число результативных соударений: скорость реакции при единичных концентрациях реагентов. Чем больше по величине  $E_a$ , тем меньше доля таких результативных соударений.

Если бы каждое столкновение молекул реагентов заканчивалось химическим превращением, то наблюдаемые скорости всех реакций были бы очень велики. Так, расчет по уравнению (6.51) показывает, что

в эквимольной смеси  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$  при нормальных условиях  $z_0 \approx 10^{20}$  столкновений в  $1 \text{ см}^3$  за 1 с. Нетрудно рассчитать, что в этом случае реакция молекул, содержащихся в  $1 \text{ см}^3$  ( $N_{\text{H}_2} = N_{\text{Cl}_2} = 2,7 \cdot 10^{19}$ ), завершилась бы мгновенно (за  $\sim 10^{-9}$  с). Однако реакция  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$  в темноте практически не идет: сомножитель  $e^{-\frac{E_a}{RT}}$  из-за высокой  $E_a$  ничтожно мал. Другими словами, при обычных температурах можно считать, что в системе нет молекул, энергия которых превышала бы энергию активации<sup>1</sup>. Расчеты показывают, что для реакций, протекающих с конечной (измеряемой) скоростью, доля соударений, приводящих к химическому превращению (от общего их числа  $z_0$ ), составляет  $10^{-20}$ — $10^{-10}$ .

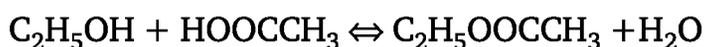
Обычно если  $E_a < 5$  кДж/моль, то реакции протекают «мгновенно», а при  $E_a > 120$  кДж/моль скорость реакции настолько мала, что незаметна наблюдателю. В случаях, когда  $5$  кДж/моль  $< E_a < 120$  кДж/моль, реакции протекают с заметной скоростью.

Казалось бы, теория активных соударений дает нам базу для чисто теоретического вычисления предэкспоненциального множителя, а при известной  $E_a$  — константы  $k$  и скорости реакции:

$$k = z_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} = \pi \left[ \frac{d_1 + d_2}{2} \right] \left[ \frac{8RT}{\pi \cdot m^*} \right]^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (6.52)$$

Однако сопоставление значений  $A$ , определенных из опытных данных, с рассчитанными по уравнению (6.52) показало, что их согласие наблюдается лишь для ограниченного числа реакций (табл. 6.2). Для большинства же реакций экспериментальные значения ( $A$ ) оказались существенно меньше (иногда на много порядков) вычисленных, т.е. наблюдаемые скорости реакций оказываются меньше вычисленных. Получается, что соударение даже активных молекул не всегда приводит к реакции. Почему?

Для объяснения указанного факта предположили, что обладание энергией, превышающей  $E_a$ , условие необходимое, но недостаточное для осуществления реакции. Важна и взаимная пространственная ориентация молекул реагентов. Представим себе такую ситуацию: взаимодействуют между собой молекула этилового спирта и молекула уксусной кислоты с образованием молекул этилацетата и воды (на самом деле реакция идет по-другому механизму — через присоединение протона, но здесь нам важно лишь проиллюстрировать роль пространственного расположения молекул). Реакция возможна лишь тогда, когда сталкивающиеся молекулы обращены друг к другу функциональными группами:



<sup>1</sup> Эта реакция происходит по цепному механизму на свету, т.е. через стадии, энергия активации которых мала.

В противном случае даже соударение молекул, обладающих энергией, большей энергии активации, не приведет к реакции. Для учета указанного эффекта ввели в (6.52) поправочный коэффициент — **стерический множитель**  $P$ . Его значение для какой-либо реакции пропорционально отношению числа ориентаций молекул, благоприятствующих реакции, к общему числу всех возможных ориентаций молекул. С учетом сказанного уравнение (6.52) записывают следующим образом:

$$k = P \cdot z_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} = \pi \left[ \frac{d_1 + d_2}{2} \right] \left[ \frac{8RT}{\pi \cdot m^*} \right]^{1/2} P \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (6.53)$$

В табл. 6.2 приведены значения  $P$  и  $A$  для некоторых реакций. Необходимость введения стерического множителя сильно снижает ценность теории активных соударений для практики химической кинетики. Действительно, значение  $P$  нельзя рассчитать теоретически (его получают из сравнения опытных и вычисленных значений  $A$ ) и, следовательно, нельзя теоретически вычислить скорость реакции.

К тому же оказалось, что существуют реакции, для которых опытные значения  $A$  превышают теоретические, т. е.  $P > 1$ . В этом случае изложенная выше мотивация введения стерического множителя теряет смысл. Если  $P$  учитывает лишь геометрию столкновения молекул, то он не может быть больше единицы.

Квантовая химия объяснила это противоречие, введя понятие о **гарпунном механизме**: одна из сближающихся молекул выбрасывает (туннелирует) навстречу другой молекуле реагента электрон — «гарпун», который «приклеивается» к ней. В итоге вместо двух нейтральных молекул получается два разноименно заряженных иона: их взаимное притяжение повышает вероятность столкновения и химического превращения молекул.

Из теории активных столкновений следует, что элементарная реакция протекает через стадию активации реагирующих молекул и что константа скорости реакции определяется частотным (число столкновений) и энергетическим (энергия активации  $E_a$ ) факторами. В настоящее время укрепилась точка зрения, что теория, опирающаяся только на законы классической механики и молекулярно-кинетические представления, не может описать процессы, происходящие в микромире.

Таблица 6.2

Константы уравнения Аррениуса для некоторых реакций

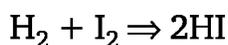
Реакция	$E_a$ , кДж/моль	$\lg A$	$P$
$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$	163	14,1	~1
$\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	41,8	14,1	~1
$\text{HI} + \text{CH}_3\text{I} = \text{CH}_4 + \text{I}_2$	139	14,3	~1

$2\text{NaCl} = 2\text{Na} + \text{Cl}_2$	102	13	$\sim 0,04$
$\text{CH}_3 + \text{CH}_4 = \text{CH}_4 + \cdot\text{CH}_3$	59,7	14,5	$10^{-3}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$	46,8	2,2	$5 \cdot 10^{-10}$
$\text{H}_2 + \text{ICl} = \text{HI} + \text{HCl}$	142	15,2	$> 10$
$2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$	118	18,8	$> 10^4$

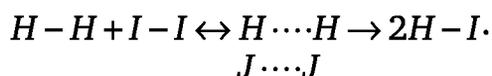
Корректно объяснить природу активного состояния, оценить энергию и энтропию активации можно лишь на базе законов квантовой механики.

### 6.4.3. Теория активированного комплекса

В основе теории активированного комплекса (абсолютных скоростей реакций) лежит положение, что всякий элементарный акт химического взаимодействия протекает через образование так называемого **активированного комплекса** (переходного состояния). Активированный комплекс соответствует такому состоянию реагирующей системы, когда связи в исходных молекулах еще окончательно не разорвались, а новые связи, характерные для продуктов реакции, еще полностью не сформировались. Например, для элементарной реакции



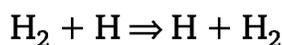
активированный комплекс можно изобразить следующим образом:



Если вновь вернуться к рис. 6.12, то состояние активированного комплекса на нем соответствует вершине потенциального барьера. Исходя из сказанного, можно дать определение  $E_a$  — энергия активации численно равна разности между энергией основного состояния активированного комплекса  ${}^*E_0$  и суммой энергий основного состояния реагирующих молекул (в данном случае водорода и йода):

$$E_a = {}^*E_0 - (E_0^{\text{H}} + E_0^{\text{I}}).$$

Указанные уровни энергии вычисляют, решая волновое уравнение Шрёдингера для системы частиц, образующих активированный комплекс. Как уже отмечалось, эти вычисления в настоящее время возможны лишь для простейших реакций и только приближенные. Так, для реакции обмена

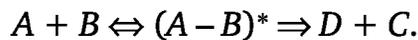


расчет поверхности потенциальной энергии с помощью метода валентных связей был произведен еще в 1935 г Г. Эйрингом и М. Поляни. Тео-

ретически рассчитанное значение  $E_a$  оказалось равным 41 кДж/моль, опытное значение  $E_a = 35,5 \pm 2,1$  кДж/моль. Более точные расчеты  $E_a$  проведены с помощью метода молекулярных орбиталей (МО ССП).

Вторая задача теории активированного комплекса — расчет вероятности образования и времени существования переходного состояния при заданной энергии активации. Используя термодинамический подход, теория позволяет выразить константу скорости элементарной реакции через свойства реагирующих молекул и активированного комплекса. Пусть протекает двусторонняя реакция  $A + B \rightleftharpoons C + D$ .

Примем, что элементарные реакции в прямом и обратном направлениях протекают через активированный комплекс и между исходными реагентами и активированным комплексом устанавливается квазиравновесное состояние:



Это означает, что скорости прямой и обратной реакций первого этапа — образования  $A - B^*$  — велики, а общая скорость процесса определяется скоростью второго этапа реакции — распада  $A - B^*$  на  $D$  и  $C$ . Тогда соотношение концентраций  $A$ ,  $B$  и  $(A - B)^*$  определяется равновесием в первой стадии. Исходя из изложенных представлений можно получить основное уравнение теории активированного комплекса:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} K_N^*. \quad (6.54)$$

В нем  $\chi$  — так называемый *трансмиссионный коэффициент*, учитывающий возможность распада активированного комплекса на молекулы реагентов, для большинства химических реакций он близок к единице;  $k_B$  — константа Больцмана;  $h$  — постоянная Планка;  $K_N^*$  — константа равновесия образования и распада активированного комплекса. Величину  $K_N^*$  можно вычислить методами статистической термодинамики через так называемые *суммы по состояниям*, сделав определенное предположение о строении активированного комплекса.

Если, в согласии с изотермой Вант-Гоффа, расписать  $K_N^*$  через  $\Delta A^{0*} = \Delta U^{0*} - T\Delta S^{0*}$  (реакция протекает при постоянных объеме и температуре), то получим:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta F^{0*}}{RT}} = \chi \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^{0*}}{R}} e^{-\frac{\Delta U^{0*}}{RT}}. \quad (6.55)$$

Здесь  $\Delta A^{0*}$ ,  $\Delta U^{0*}$ ,  $\Delta S^{0*}$  — энергия Гельмгольца активации, внутренняя энергия активации и энтропия активации соответственно (изменение этих функций состояния в процессе образования активированного комплекса из молекул реагентов). В первом приближении можно принять,

что  $E_a = \Delta U^{0*}$ , тогда сравнение уравнений (6.50) и (6.55) позволяет записать:

$$A = \chi \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^{0*}}{R}}. \quad (6.56)$$

Сомножитель  $e^{\frac{\Delta S^{0*}}{R}}$  в этом выражении называют *энтропийным множителем*, его часто отождествляют со стерическим фактором  $P$  уравнения (6.54) теории активных соударений. По этой причине  $P$  иногда называют энтропийным фактором.

Величина  $\Delta S^{0*}$  может быть больше, меньше нуля или равна нулю. Таким образом, теория активированного комплекса (в отличие от теории активных соударений) объясняет, почему возможны значения  $P > 1$ .

В зависимости от знака  $\Delta S^{0*}$  или величины  $P$  реакции иногда классифицируют следующим образом: при  $\Delta S^{0*} > 0$  и  $P > 1$  — «быстрые реакции», при  $\Delta S^{0*} = 0$  и  $P \approx 1$  — «нормальные реакции», а при  $\Delta S^{0*} < 0$  и  $P < 1$  — «медленные реакции».

## 6.5. Катализ

### 6.5.1. Основные понятия и определения

Мы уже знаем, что если энергия активации реакции высока, то при обычных температурах лишь ничтожная доля молекул реагентов способна ее преодолеть и прореагировать. Скорость такой реакции мала. Следовательно, если бы мы могли каким-либо путем понизить энергию активации реакции, то тем самым ускорили бы ее. А поскольку  $E_a$  входит в показатель степени уравнения Аррениуса (6.50), то даже небольшое снижение энергии активации приводило бы к многократному увеличению скорости. Такой путь ускорения реакций имеется — это применение катализаторов.

**Катализаторы** — вещества ускоряющие реакции. Явление ускорения реакций в присутствии катализаторов называют *катализом*<sup>1</sup>. Катализаторы вступают в промежуточное взаимодействие с реагирующими веществами, но не входят в состав реагентов и продуктов реакции. Под промежуточным взаимодействием понимается образование между катализатором и реагирующими веществами реакционноспособных соединений. Энергия активации образования таких промежуточных соединений ниже, чем у реакции в их отсутствие. Об энергетических диаграммах и схемах механизма каталитических реакций мы поговорим позже.

<sup>1</sup> Ранее считалось, что катализаторы могут ускорять (положительный катализ) или замедлять (отрицательный катализ) реакции. В настоящее время принято считать, что катализаторы ускоряют реакции, а замедляют — *ингибиторы*.

Катализатор не входит в состав исходных веществ и продуктов реакции и, следовательно, он не может влиять на изменение энергии Гиббса ( $\Delta_r G$ ) в ходе реакции, т.е. его присутствие в системе не может изменить (сместить) положения равновесия.

Поскольку катализатор не изменяет величину  $\Delta_r G$ , то его добавление в систему не способно стимулировать протекания термодинамически запрещенных реакций, для которых в данных условиях  $\Delta_r G > 0$ . Катализатор может лишь увеличить скорость *термодинамически разрешенной реакции* ( $\Delta_r G < 0$ ). В состоянии равновесия  $\Delta_r G = 0$  и катализатор в равной степени ускоряет как прямую, так и обратную реакции. Следовательно, введение катализатора не изменяет ни константы равновесия (выход конечного продукта), ни теплового эффекта реакции.

В 1930-х гг. известнейший советский химик-органик Н. Д. Зелинский выступил с заявлением, в котором сформулировал главную задачу физической химии — поиск катализаторов, которые бы при комнатной температуре разлагали воду на водород и кислород. В случае успеха человечество обеспечивало бы себя практически неисчерпаемым источником энергии. В свете изложенного, идея Зелинского неосуществима, так как реакция разложения воды при обычных условиях термодинамически невозможна ( $\Delta_r G > 0$ ). А вот для обратной реакции — взаимодействия водорода и кислорода известно множество катализаторов, например, платиновые металлы.

В пищевой промышленности широкое применение находят ингибиторы, тормозящие процесс окисления, — *антиоксиданты*. Их используют для предотвращения окислительной порчи жиров и жиродержащих продуктов, а также для увеличения сроков их хранения. Природными антиоксидантами являются токоферолы — витамины группы Е. Аналогичными свойствами обладают также производные пирокатехина, танины. В процессе производства и очистки жиров эти антиокислители могут частично удаляться, что резко снижает устойчивость пищевых жиров к окислению. Животные жиры, как правило, очень бедны токоферолами, поэтому искусственное добавление в них токоферолов существенно повышает их стойкость к прогорканию.

При производстве пищевых концентратов их компоненты подвергают тепловой обработке, после которой жиры легко прогоркают. Добавление к ним антиоксидантов позволяет значительно увеличить сроки хранения. Так, введение в жиры синтетических антиоксидантов (бутоксанизол, бутокситолуол, алкилгаллаты — эфиры галловой кислоты) в малых количествах (0,01% к массе жира) резко замедляет процесс прогоркания.

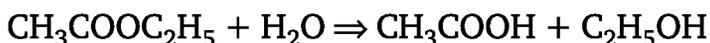
Фенолы и их производные в достаточно больших количествах содержатся в древесном дыме и копильной жидкости, получаемой из продуктов сухой перегонки древесины. Этим объясняется стойкость копченых пищевых продуктов против прогоркания и бактериальной порчи.

В некоторых случаях смеси антиокислителей, натуральных или синтетических, оказываются более активными, чем каждый антиоксидант

в отдельности. Это явление называется **синергизмом**. Синергетическим свойством обладает и ряд веществ, не относящихся к антиокислителям, например лимонная и аскорбиновая кислоты.

Катализ бывает **гомогенным** и **гетерогенным**. В случае гомогенного катализа катализатор и реагирующие вещества образуют единую фазу, чаще всего жидкую, в которой происходит каталитическая реакция. К гомогенному катализу принято относить и **ферментативный катализ**, вызываемый **энзимами** — биокатализаторами. Под действием ферментов в живых организмах протекает синтез веществ, необходимых для жизнедеятельности. Ниже приведены примеры гомогенно-каталитических реакций.

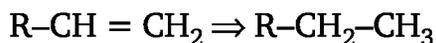
1. Гидролиз сложных эфиров:



Реакцию проводят в водных растворах минеральных кислот или щелочей. Собственно катализатором реакции является ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  или гидроксил-ион  $\text{OH}^-$ . Одним из продуктов данной реакции является кислота, т.е. в ходе химического превращения исходных веществ дополнительно образуются новые ионы катализатора ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Такие процессы называются **автокаталитическими**, а само явление — **автокатализом**. При автокатализе скорость химической реакции вначале очень мала, с появлением продукта (катализатора) она быстро возрастает. Достигнув максимума, скорость снова снижается вследствие уменьшения концентраций реагирующих веществ.

2. Гидролиз эфиров аминокислот в присутствии ионов  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  в водных растворах при pH 7—8 и 298 К. Эта же реакция в клетках живых организмов происходит в присутствии ферментов — **протеаз**.

3. Гомогенная каталитическая гидрогенизация олефинов:



осуществляется в неполярных растворителях при 298 К и  $P = 1$  атм в присутствии комплексов переходных металлов.

Ионы металлов катализируют реакции окисления, полимеризации, гидролиза. Хорошо известно, что окисление пищевых жиров значительно ускоряется в присутствии ионов железа, меди, марганца. Достаточно присутствия в 1 кг жира  $10^{-7}$  г меди или  $10^{-6}$  г железа, чтобы стойкость продукта к окислению снизилась более чем вдвое.

Гомогенный катализ в растворах часто вызывается действием ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ . К таким процессам относятся реакции этерификации, гидролиз сложных эфиров (в том числе жиров), инверсия сахарозы.

Реакции переэтерификации жиров (перераспределения ацильных групп в триглицеролах жирных кислот) катализируются этилатом натрия. При этом активируются моно- и диглицеролы. Катализаторы

настолько снижают энергию образования активированного комплекса, что скорость реакции возрастает от  $10^6$  до  $10^{16}$  раз.

Ферментами называют белки, катализирующие химические реакции, протекающие в организме. Ферментативный катализ — явление более сложное, чем обычный катализ. В результате теплового хаотического движения макромолекула фермента изгибается и сворачивается в рыхлые клубки. Возникает так называемая вторичная структура фермента (первичную структуру составляет, как известно, последовательность чередования фрагментов аминокислот). Активный центр такой структуры подобен каркасу, в который может войти молекула субстрата (молекула, претерпевающая каталитическое превращение) только определенного строения. В состав активного центра фермента входят группы атомов, способные ориентировать молекулу субстрата определенным образом. Механизм ферментативного катализа заключается во взаимодействии активных центров фермента с субстратом с образованием фермент-субстратного комплекса, который претерпевает затем несколько превращений, характеризующихся низкой энергией активации, что способствует быстрому протеканию реакции.

По каталитической активности и специфичности ферменты значительно превосходят неорганические катализаторы. Например, 1 моль фермента каталазы при  $0^\circ\text{C}$  разлагает за 1 с 200 000 молей перекиси водорода. Наиболее активный для этой реакции неорганический катализатор (платина) при  $20^\circ\text{C}$  разлагает за секунду только 10—80 молей  $\text{H}_2\text{O}_2$  (в расчете на 1 моль платины). Самым активным из известных ферментов является карбоксиангидраза, активность которой составляет около 36 000 000 моль/мин.

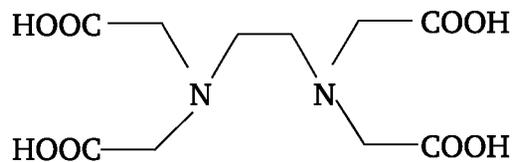
В отличие от неорганических катализаторов ферменты обладают значительно большей специфичностью действия. В некоторых случаях фермент может катализировать превращение только одного компонента из группы близких по свойствам веществ. Например, фермент глюкозооксидаза, получаемый из плесневых грибов различных видов, специфически окисляет  $\beta$ -D-глюкозу до глюконовой кислоты и почти не действует на другие моносахариды. Во многих случаях специфичность ферментов проявляется в их действии только на определенный вид химической связи. Например, фермент пепсин гидролизует пептидные связи в молекулах белка, образованные только ароматическими аминокислотами. Наименьшую специфичность обнаруживают ферменты, которые катализируют определенные группы реакций. В частности, ферменты, называемые липазами, катализируют гидролиз любых сложных эфиров, включая и жиры.

Скорость реакции, катализируемой ферментом, прямо пропорциональна концентрации фермента. При низкой концентрации субстрата реакция имеет первый порядок по субстрату. При больших концентрациях субстрата порядок реакции становится нулевым: фермент полностью насыщается субстратом.

Ферменты значительно более чувствительны к внешним условиям и их изменению, чем неорганические катализаторы. Они проявляют свою активность в строго определенном интервале значений pH и температур. Изменение pH сразу же вызывает уменьшение активности фермента. Скорость ферментативной реакции зависит также от температуры. Для каждого фермента существует температурный интервал, в котором он проявляет максимальную активность, обычно — 40—60°C. Увеличение температуры свыше 79—80°C может привести к полной инактивации вследствие денатурации белка. Для сравнения отметим, что многие неорганические катализаторы активны лишь при температурах в несколько сотен градусов.

Ферменты могут ингибироваться либо веществами, вызывающими химические превращения их структуры, либо веществами, которые конкурируют с субстратами за активный центр и в результате замедляют реакцию.

Ионы тяжелых металлов ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) могут блокировать активные центры ферментов. Активность металлоферментов, т.е. ферментов, включающих в состав активных центров ионы металлов, может быть существенно снижена введением синтетических комплексообразующих конкурентов, например, молекул этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА):



Условия для такого подавления могут быть рассчитаны с помощью констант ионных равновесий (см. главу 5). В частности, ЭДТА способна существенно снизить активность пероксидазы хрена за счет связывания части ионов железа (III), входящих в состав фермента в высокопрочный комплекс  $[\text{Fe-ЭДТА}]^-$ .

Ферментативные процессы лежат в основе жизнедеятельности любого организма. В их химические функции входят разложение и синтез белка, жиров, углеводов и целого ряда других веществ сложного строения. Благодаря высокой селективности и активности ферменты за короткое время при сравнительно низких температурах способствуют образованию в живом организме большинства необходимых для жизнедеятельности соединений.

Ферментативные реакции имеют большое значение в пищевых технологиях. Практически нет ни одной отрасли пищевой промышленности, в основе технологий, которой не лежали бы биологические ферментативные процессы.

Известно, что одним из основных процессов приготовления хлеба является брожение теста. Сахара, содержащиеся в муке, сбраживаются дрожжами с образованием диоксида углерода. Однако содержание соб-

ственных сахаров в муке невелико, и они не в состоянии обеспечить интенсивное газообразование. Вместе с тем в муке есть ферменты (амилазы), которые могут расщеплять крахмал на мономерные и димерные фрагменты. Благодаря этому обстоятельству в процессе брожения теста поддерживается необходимая концентрация моно- и дисахаридов. В некоторых случаях мука содержит ферменты с пониженной активностью. Тогда рекомендуется при замесе теста добавлять в него солод (источник амилалитических ферментов) или же амилалитические ферменты бактериального или грибного (плесневого) происхождения.

Ферментативный гидролиз крахмала является основным технологическим процессом при промышленном получении спирта.

При получении помадных конфет целесообразно применять фермент, гидролизующий сахарозу — инвертазу. Помада представляет собой гетерогенную систему, состоящую из твердой фазы (мелкие кристаллы сахарозы) и жидкости (насыщенный раствор сахарозы). При высыхании помады в ней уменьшается содержание жидкой фазы и укрупняются кристаллы сахарозы. Помада становится твердой и неприятной на вкус. Роль инвертазы заключается в том, что под ее влиянием в помаде идет медленный гидролиз сахарозы с образованием фруктозы и глюкозы. Фруктоза является высокогигроскопичным веществом. Она удерживает влагу в изделии и даже поглощает ее из воздуха, предупреждая тем самым высыхание и черствение помады.

В производстве плодово-ягодных соков пектолитические ферментные препараты применяют для повышения выхода сока, его осветления и стабилизации.

Весьма перспективным является применение фермента глюкоизомеразы в крахмало-паточной промышленности. Одним из выпускаемых продуктов является глюкоза, получаемая кислотным или ферментативным гидролизом. Однако собственно глюкоза при равной концентрации почти в 2 раза менее сладкая, чем сахароза. Глюкоизомераза может превращать часть глюкозы в растворе во фруктозу — значительно более сладкий сахар, чем сахароза. В результате получается жидкий сироп, состоящий из глюкозы и фруктозы, по сладости не уступающий сахарному сиропу такой же концентрации.

Применение ферментных препаратов в современном виноделии облегчает процесс переработки винограда и повышает качество продукции. Для приготовления вина используют ферменты — протеазы, расщепляющие белки, и пектолитические ферменты, гидролизующие пектин.

Гетерогенно-каталитические реакции протекают на границе раздела фаз, образуемых катализатором и реагентами. Обычно гетерогенные катализаторы — твердые тела, а реагирующие вещества — жидкие или газообразные.

Ниже приведены примеры гетерогенно-каталитических реакций:

1) изомеризация м-ксилола в о- и п-ксилолы. Реакцию проводят, пропуская пары м-ксилола через слой неподвижного пористого катали-

затора при  $\sim 700$  К и давлении  $\sim 2$  МПа. В качестве катализатора используют  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и т. п.;

2) каталитический синтез аммиака из азота и водорода (синтез Ф. Габера). Реакцию проводят в колоннах с неподвижным слоем катализатора при 700 К и давлении 30–40 МПа. Катализатором служит пористое железо с добавками (промоторами)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O}$ ;

3) жидкофазная гидрогенизация непредельных соединений. Реакцию осуществляют в автоклавах с интенсивным перемешиванием жидкой фазы при 300–500 К и давлении водорода 1–10 МПа. В жидкости суспендирован тонкодисперсный катализатор (диаметр частиц 50–100 мкм). Катализатором служит металл платиновой группы ( $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Rh}$  и т. д.), нанесенный на инертный пористый носитель (уголь,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и т. п.).

Казалось бы, гомогенные и гетерогенные каталитические системы не имеют ничего общего: различны по своей сути и аппаратурной реализации. Однако механизм их каталитического действия, как мы увидим далее, един.

Вместе с тем чисто технологические отличия могут быть весьма велики. В случае гетерогенного катализа отделять сам катализатор от целевых продуктов легче. Однако при гомогенном катализе удается достигать лучшего смешения субстрата и катализатора.

**Специфичность каталитического действия.** Исследования катализа и катализаторов показали, что реакции того или иного типа ускоряются лишь катализаторами определенного химического состава независимо от того, являются они гомогенными или гетерогенными. Так, кислотнo-основные реакции ускоряются кислотами или основаниями, а окислительно-восстановительные — переходными металлами. В последнем случае особенно высоким каталитическим действием обладают элементы восьмой группы таблицы Д. И. Менделеева. Однако даже в пределах одной группы каталитические свойства веществ меняются немонотонно.

Так, окисление этилена в оксид этилена катализирует лишь серебро из всего ряда металлов подгруппы: серебро, медь и золото.

В результате пропускания паров этилового спирта при 300–400°C над медным или никелевым катализатором идет реакция дегидрирования спирта с образованием ацетальдегида, а если в качестве катализатора использовать  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , — реакция дегидратации спирта с образованием этилена. В смесях оксида углерода с водородом на никелевом катализаторе при 240–260°C образуется метан, а на медном — метиловый спирт.

Специфичность свойственна в той или иной мере всем катализаторам и обусловлена природой (ковалентная, донорно-акцепторная или водородная) и прочностью химических связей, которые возникают между катализатором и реагентом. При этом в образовании химической связи с реагентами участвуют лишь определенные группы атомов катализатора — *активные центры*. В гомогенном катализе каждая

молекула катализатора, например, ион гидроксония, может рассматриваться как активный центр. В комплексных соединениях переходных металлов активным центром может выступать «вакантное место» в координационной сфере комплексного соединения иона металла.

В некоторых случаях катализатором может быть материал стенки сосуда, в котором идет химическая реакция. Так, известно, что при получении коньячного спирта большое влияние на его качество оказывает материал перегонного аппарата. Используя стеклянный, медный или серебряный перегонный аппарат, получают коньячные спирты, отличающиеся по своим вкусовым качествам. Очевидно, при нагревании перегоняемой водно-спиртовой смеси на стенках аппарата идут различные химические реакции с образованием веществ, придающих коньячному спирту своеобразные вкус и запах. В зависимости от природы материала стенки (катализатора) эти продукты химических реакций будут различными.

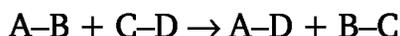
Установлено, что каталитической активностью обладает не вся поверхность, а только ее определенные участки — активные центры. Активные центры гетерогенных катализаторов находятся на поверхности твердого тела и представляют собой атом или ион кристаллической решетки (это может быть и группа атомов или ионов).

Поверхность любого кристаллического или аморфного твердофазного катализатора неоднородна: на ней всегда есть микротрещины и микровыступы. Атом или группы атомов, находящихся на вершинах этих выступов, по сравнению с атомами, расположенными в глубине, менее прочно связаны с кристаллической решеткой и обладают «свободной» валентностью. Благодаря этому они могут образовывать неустойчивые поверхностные промежуточные соединения с веществами газовой или жидкой фазы, т.е. на этих участках поверхности идет химическая реакция. Иногда активными центрами являются просто правильно расположенные атомы кристаллической решетки. Наличие активных центров на поверхности катализатора подтверждается высокой чувствительностью катализаторов к действию *каталитических ядов* (см. далее).

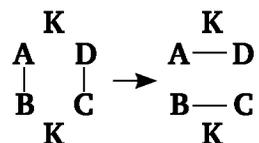
Природу активных центров объясняют мультиплетная теория, теория активных ансамблей и электронная теория. Рассмотрим их.

*Мультиплетная теория* (А. А. Баландин) исходит из следующих представлений. Активный центр катализатора состоит из нескольких адсорбционных центров (атомов); адсорбционные центры расположены на поверхности в определенном геометрическом порядке, связанном со строением кристаллической решетки (см. главу 1); порядок в расположении адсорбционных центров соответствует геометрическому строению молекулы, претерпевающей превращение на поверхности катализатора (принцип геометрического соответствия, см. далее); при адсорбции реагирующей молекулы на активном центре она деформируется, а химическая связь разрывается, когда соединенные ею атомы притягиваются к разным атомам катализатора. Наоборот, между

атомами образуется новая химическая связь, когда они притягиваются к одному и тому же атому катализатора. Эти предположения Баландин назвал «постулатом притяжения». Согласно изложенному, реакция:



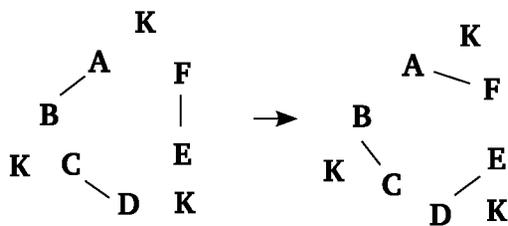
происходит под воздействием двух атомов катализатора (K):



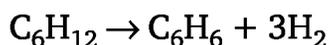
Атомы A и D притягиваются к одному атому (K), а B и C — к другому атому (K). В результате связи A—B и C—D разрываются, а связи A—D и B—C образуются. Атомы A, B, C и D называются *индексными*.

Промежуточное образование, через которое проходит рассмотренная реакция, называют *дублетным комплексом*: в нем участвуют два атома катализатора. До образования дублетного комплекса атомы составляют *свободный дублет*.

Для единичного акта реакции может требоваться не два, а большее число атомов катализатора. Баландин допускал также возможность триплетных реакций



Дегидрогенизация циклогексана



на поверхности металла платиновой группы в рамках данной теории протекает по секстетной схеме (ниже).

Плоская молекула циклогексана с шестичленным циклом может адсорбироваться на активном центре катализатора только в том случае, если адсорбционные центры (атомы) образуют правильный треугольник, размеры которого соответствуют размеру молекул циклогексана (атомы 1, 2 и 3 на схеме). Для того чтобы деформировать молекулу субстрата и оторвать от нее шесть атомов водорода, необходимы еще три адсорбционных центра (на схеме это атомы платины — 4, 5, 6).

Таким образом, чтобы на катализаторе могла протекать реакция дегидрирования циклогексана, атомы активного центра катализатора должны образовывать вполне определенный правильный секстет. При этом расстояния между компонентами секстета должны быть соизмеримы с размерами молекулы циклогексана (принцип геометрического соответствия). Это возможно не у всех металлов, так как порядок

расположения атомов на поверхности катализатора, определяющий строение активного центра, зависит от строения и параметров кристаллической решетки. Катализаторами данной реакции являются только те металлы, у которых расстояния между центрами атомов в кристаллической решетке лежат в пределах от 2,77 (Pt) до 2,48 (Ni) ангстрем. Металлы с аналогично построенной кристаллической решеткой, но с большими расстояниями между атомами, например, Ag (2,88 ангстрем) или Pb (3,50 ангстрем), каталитически неактивны.

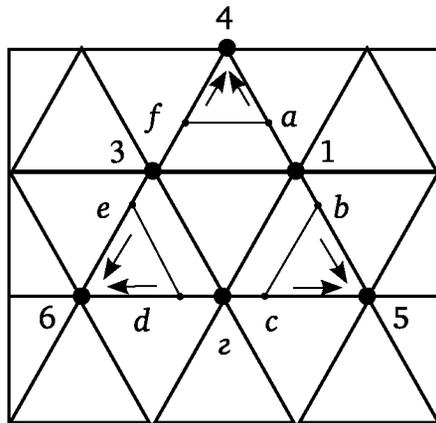


Рис. 6.14. Схема реакции дегидрирования циклогексана на платиновом катализаторе

Из приведенной выше схемы очевидно, что достаточно одной молекуле каталитического яда (см. далее) адсорбироваться на одном из шести атомов секстета, чтобы сделать каталитическое превращение циклогексана невозможным.

В общем случае из атомов катализатора (свободного мультиплета) и молекул реагентов образуется *мультиплетный комплекс*, отсюда и название теории. Описанные перегруппировки химических связей происходят, по представлениям Баландина, в одном элементарном акте реакции. Позднее на основе постулата притяжения Баландин сформулировал так называемый *принцип структурного соответствия*. Согласно этому принципу между структурой мультиплета (конфигурация и межатомные расстояния) и структурой реагирующих молекул должно быть определенное соответствие. Только в этом случае катализатор проявляет высокую активность.

Помимо принципа структурного соответствия должен выполняться и *принцип энергетического соответствия*, согласно которому на оптимальном катализаторе должно наблюдаться примерное равенство энергии образования и разрушения мультиплетного комплекса. Слишком слабые и слишком сильные взаимодействия реагирующих веществ с катализатором нежелательны.

В конце 1950-х гг. мультиплетная теория достигла пика своего расцвета. Тогда Баландин писал: «Замечательно, что дублетными, триплетными и секстетными реакциями практически с исчерпывающей полнотой охватывается все богатство известных гетерогенно-катали-

тических реакций органической химии». Однако в настоящее время мультиплетная теория практически не применяется, так как ее постулаты противоречат принципу детального равновесия. Действительно, химические связи, разрывающиеся в прямой реакции, при обратной реакции образуются, и наоборот. По этой причине конфигурации атомов во взаимно обратных элементарных реакциях не совпадают, а для того чтобы выполнялся принцип детального равновесия, они должны совпадать.

В соответствии с *теорией активных ансамблей* (Н. И. Кобозев, 1939) каталитический процесс происходит на группе атомов, называемых активным ансамблем. В отличие от мультиплетной теории атомы активного ансамбля не являются элементами кристаллической решетки твердого тела и могут при нанесении на поверхность подложки свободно мигрировать в пределах определенной области поверхности катализатора, называемых *блоками миграции*. Миграция возможна за счет высоких температур. При этом напыленные из газовой фазы атомы катализатора ведут себя на поверхности как двумерный газ. Блоки миграции ограничены естественными границами, возникающими за счет микроскопических трещин или возвышений на твердой поверхности. По охлаждению подложки миграция прекращается, и поверхность оказывается составленной из большого набора комбинаций хаотическим образом зафиксированных друг относительно друга каталитических центров. Таким образом, одна и та же подложка может содержать в одних блоках, например, квартеты, а в других — секстеты и октеты. Соответственно одни наборы (ансамбли) оказываются пригодными для ускорения вполне определенных реакций, а другие — катализируют принципиально иные процессы. В целом же катализатор оказывается универсальным. Варьируя интенсивность напыления, можно повышать или снижать долю тех или иных ансамблей. Избирательность катализа объясняется миграцией атома в момент нанесения и изменением геометрических параметров ансамбля.

В основе *электронной теории катализа* (С. З. Рогинский, Ф. Ф. Волькенштейн, 1940) лежит представление о том, что катализатор имеет свободные или слабосвязанные электроны. Такими электронами обеспечиваются свободные валентности на поверхности катализатора, за счет которых адсорбируются молекулы реагирующих веществ с образованием свободных атомов и радикалов. При взаимодействии свободных атомов и радикалов образуются продукты реакции. Например, непосредственное осуществление реакции  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  затруднено из-за насыщенности связей реагирующих веществ. На платиновом катализаторе свободные электроны переходят к молекуле кислорода, образуются ионы кислорода ( $2\text{O}^-$ ). На положительно заряженной платине адсорбируется молекула водорода, отдавая ей электроны и превращаясь в положительно заряженные ионы ( $2\text{H}^+$ ). Ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{O}^-$ , взаимодействуя между собой, образуют воду. Электронной теорией легко объясняются высокие каталитические свойства переходных металлов, обладающих незавершенной d-оболочкой.

Более сложное строение имеют активные центры ферментов. Специфичность каталитического действия того или иного катализатора определяется химическим составом и строением его активных центров.

**Активность и селективность катализаторов.** Любая каталитическая реакция включает в себя, по крайней мере, две стадии: 1) взаимодействие активного центра и молекулы реагента с образованием промежуточного соединения; 2) распад этого соединения с образованием продуктов реакции и «свободного» активного центра. Последний вновь вступает во взаимодействие с молекулами исходных веществ, и такие циклы повторяются многократно. Число циклов, завершившихся за единицу времени на одном активном центре, называют **числом оборотов катализатора**<sup>1</sup>. Иными словами, мерой каталитической активности может служить число оборотов катализатора  $n_k$ . Для гомогенных катализаторов число оборотов легко подсчитать, если разделить наблюдаемую скорость реакции  $r$  на молярную концентрацию катализатора  $C_k$ :

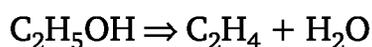
$$n_k = r / C_k.$$

В случае гомогенных катализаторов кислотного-основного действия число оборотов составляет  $10^{-7}$ — $10^{-2}$  (при 298 К), для комплексов переходных металлов —  $1$ — $10^4$ , а для ферментов —  $10^2$ — $10^5$  с<sup>-1</sup>.

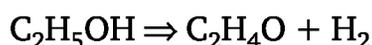
В случае гетерогенных катализаторов  $n_k$ , как правило, не удается определить, так как природа и число активных центров на поверхности катализатора чаще всего неизвестны. Поэтому их активность характеризуют скоростью реакции, отнесенной к единице поверхности катализатора или к единице массы катализатора, — **удельной каталитической активностью**.

Активность катализатора, так же как и скорость любой реакции, зависит от условий проведения каталитического процесса: температуры, концентрации реагентов, давления, а также — природы растворителя, если каталитическая реакция протекает в жидкой фазе. Поэтому сравнивать каталитическую активность различных катализаторов следует при строго одинаковых условиях.

**Селективность** — это свойство катализатора ускорять химическое превращение лишь в одном из нескольких возможных направлений реакции. Так, в присутствии оксида алюминия при 700 К происходит преимущественно дегидратация этилового спирта:



а в присутствии металлической меди — его дегидрирование:



---

<sup>1</sup> Обратную величину называют **временем оборота** активного центра катализатора.

Селективность катализатора обычно определяют как долю (в процентах) реагента, превратившегося в целевой продукт, или как отношение скорости образования целевого продукта к сумме скоростей химического превращения по всем возможным направлениям.

Селективность катализатора зависит от условий проведения и степени завершенности реакции. Селективность является важным технологическим свойством катализатора, так как ее повышение позволяет уменьшить количество побочных веществ (снизить количество отходов) и повысить тем самым качество целевого продукта. Наибольшей селективностью (~100 %) обладают ферменты, гомогенные катализаторы также характеризуются высокой селективностью (80—90 %). Гетерогенные катализаторы, как правило, обладают более низкой селективностью (~70 %).

**Промотирование и отравление катализаторов.** Активность и селективность катализаторов можно изменить путем их модифицирования. В гомогенном катализе это достигается изменением строения молекул катализатора и его активных центров. Часто модификацию гетерогенных катализаторов осуществляют путем введения в объем твердого тела или на его поверхность веществ, не обладающих каталитическим действием, но повышающих активность катализаторов. Такие вещества называют **промоторами**. Например, промоторами железного катализатора синтеза аммиака являются оксиды алюминия и калия.

Введение некоторых веществ в каталитическую систему даже в ничтожно малых количествах может привести к значительному снижению каталитической активности или даже к полному **отравлению катализатора**. Вещества, вызывающие такой эффект, называют **каталитическими ядами**. Например, CO,  $\text{PH}_3$ , HCN, соединения мышьяка, ртути, являются каталитическими ядами для большинства как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов.

Каталитическими ядами называют вещества, которые, присутствуя в реагирующей смеси в очень малых количествах, способны понизить или полностью подавить активность катализатора. Например, при гидрировании жидких масел для получения твердого жира активность никелевого катализатора резко снижается, если в водороде присутствует незначительная примесь оксида углерода. Такое действие малых количеств каталитического яда объясняется тем, что молекулы яда покрывают не всю поверхность катализатора, а «необратимо оседают» (адсорбируются) на его активных центрах, блокируют их и выводят из участия в реакции. Поскольку активные центры занимают небольшую часть поверхности, то для их «отравления» достаточно малых количеств молекул яда.

Некоторые вещества при низкой их концентрации в системе могут проявлять промотирующее, а при высоких — отравляющее действие. Явления промотирования и отравления объясняют способностью таких веществ вступать в химическое взаимодействие с активными центрами

катализатора. При этом может произойти формирование новой более активной структуры активного центра, приводящее к повышению активности катализатора. Наоборот, образование устойчивых инертных соединений активного центра с молекулой каталитического яда ведет к дезактивации и отравлению катализатора.

### 6.5.2. Кинетика и механизм каталитических реакций

Как уже говорилось выше, каталитические процессы представляет собой сложные реакции, складывающиеся из последовательных, параллельных, а иногда и сопряженных стадий. При этом все многообразие механизмов каталитических реакций может быть сведено к двум схемам. Согласно первой из них, катализатор (K) является переносчиком атомов, атомных групп или электронов от молекулы одного реагента (A) к молекуле другого (B). Так, механизм реакции  $A + B = C + D$  может быть представлен совокупностью стадий:

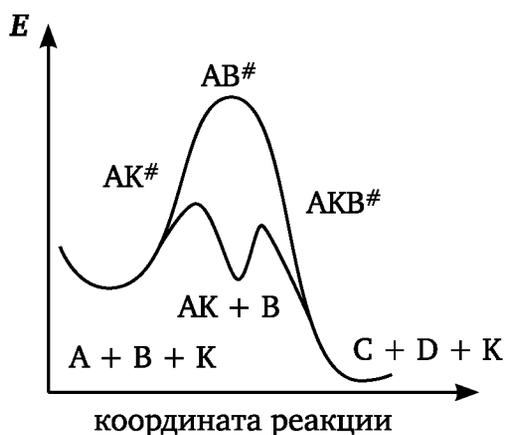
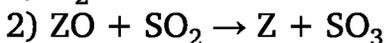


Рис. 6.15. Энергетическая диаграмма стадийной схемы механизма (знаком # обозначены активированные комплексы)

По этой причине подобный механизм каталитического действия называют **стадийным**. На первой стадии механизма образуется промежуточное соединение (AK) и один из продуктов реакции (C). На второй стадии при взаимодействии промежуточного соединения (AK) с молекулой второго реагента (B) получается второй продукт реакции (D), а активный центр регенерируется и вступает в новый каталитический цикл.

Примером такого механизма является реакция окисления  $SO_2$  кислородом воздуха на поверхности гетерогенного катализатора (в промышленности это оксид молибдена, нанесенный на поверхность пористого оксида алюминия):



Здесь Z — активный центр на поверхности катализатора. Первая стадия механизма — хемосорбция молекулы кислорода, сопровождаю-

щаяся диссоциацией на атомы. Во второй стадии происходят образование продукта реакции  $\text{SO}_3$  и регенерация активного центра.

На рис. 6.15 приведена энергетическая диаграмма реакции. Видно, что в присутствии катализатора процесс идет с меньшей энергией активации (энергией Гиббса активации), чем без него.

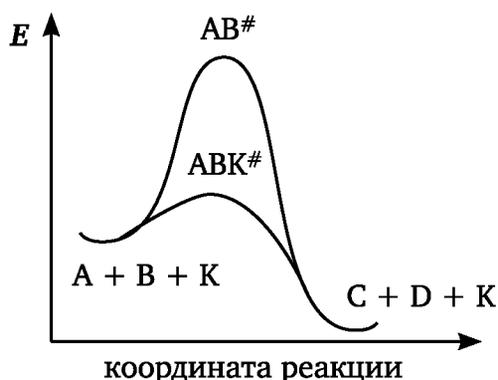
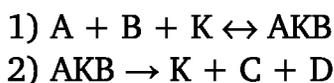
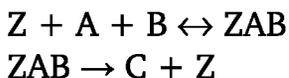


Рис. 6.16. Энергетическая диаграмма слитной схемы механизма (знаком # обозначены активированные комплексы)

Суть второй схемы каталитического действия заключается в обратимом образовании промежуточного соединения из активного центра катализатора и молекул обоих реагентов: А и В. Далее это соединение распадается на продукты и «свободный» активный центр катализатора, последний вновь вступает в цикл превращений и т. д. Механизм такого каталитического действия называют *слитным*. Последовательность стадий реакции в этом случае представляют следующей схемой:



В качестве примера можно привести реакцию жидкофазного гидрирования олефинов на поверхности гетерогенных катализаторов — металлов платиновой группы:



Здесь Z — активный центр (атом) платинового металла, ZAB —  $\pi$ -комплекс из атома металла, молекулы олефина (А) и молекулы водорода (В).

На рис. 6.16 приведена энергетическая диаграмма реакции. Видно, что в присутствии катализатора процесс идет с меньшей энергией активации (энергией Гиббса активации), чем без него.

Обе приведенные выше схемы отражают общую и характерную особенность механизма каталитических реакций, а именно — его цикличность. Цикличность в катализе отличается от цикличности в цепных реакциях. Цепные реакции представляют собой последовательность стадий, в каждой из которых участвует вновь образующаяся активная частица — радикал. В каталитических реакциях один и тот же активный

центр или молекула катализатора может многократно ( $10^3$ — $10^{11}$  раз) вступать в химическое взаимодействие с молекулами реагентов.

Следует отметить, что кинетические закономерности каталитических реакций не исчерпываются приведенными выше двумя схемами. Многие каталитические процессы включают в себя десятки параллельно-последовательных стадий. Установить механизм таких процессов возможно лишь на основании детальных кинетических исследований и в сочетании с другими физико-химическими методами исследования. Последние (спектральные, электрохимические, термохимические и др.) методы позволяют установить наличие и химическое строение промежуточных соединений.

Как уже отмечалось, энергия активации каталитической реакции всегда ниже, чем реакции в отсутствие катализатора. Действительно, исследования подтвердили это. В качестве примера в табл. 6.3 приведены энергии активации реакции разложения  $H_2O_2$  на различных катализаторах. Из таблицы следует, что в присутствии катализатора энергетический барьер реакции снижается на 22—55 кДж/моль.

Таблица 6.3

**Энергия активации каталитического и некаталитического разложения пероксида водорода:**  
 $2H_2O_2 \Rightarrow O_2 + 2H_2O$

Катализатор	$E$ , кДж/моль
Без катализатора	75,6
Ионы $Fe^{3+}$ в водном растворе	54,6
Платиновая чернь	47
Каталаза (фермент)	20

Наименьшее значение  $E_a$  (максимальное ее снижение) соответствует ферментативному катализу (катализатор — каталаза). Уменьшение энергии активации на ~55 кДж/моль (как в этом случае) соответствует увеличению скорости реакции в  $\sim 10^8$  раз по сравнению с некаталитическим путем ее протекания.

Однако снижение энергии активации реакции является хотя и определяющей, но не единственной причиной увеличения скорости реакции в присутствии катализатора. В табл. 6.4 приведены кинетические параметры реакции гидролиза мочевины и аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) в присутствии ионов гидроксония и ферментов.

Из табл. 6.4 видно, что каталитическая активность ферментов в  $10^{12}$ — $10^{13}$  раз выше, чем гомогенного катализатора — ионов гидроксония. Как для первой, так и для второй реакции увеличение скорости в присутствии фермента происходит за счет как снижения энергии активации, так и увеличения предэкспоненциального множителя  $A$ .

Согласно теории активированного комплекса  $A$  определяется величиной энтропии активации  $\Delta S^*$ , т.е. увеличение скорости гидролиза АТФ в присутствии миозина связано со значительным увеличением энтропии активации.

**Значения кинетических параметров для реакция гидролиза мочевины  
и аденозинтрифосфорной кислоты**

Катализатор	$K, c^{-1}$	$A, c^{-1}$	$E, \text{кДж/моль}$	$\frac{k_{\text{фер}}}{k_{H^+}}$
<i>Гидролиз мочевины</i>				
Ион $H_3O^+$ Уреаза (фермент)	$7,4 \cdot 10^{-7}$ $5 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^{10}$ — $1,7 \cdot 10^{13}$	78,4 27,2	$10^{13}$
<i>Гидролиз АТФ</i>				
Ион $H_3O^+$ Миозин (фермент)	$4,7 \cdot 10^{-6}$ $8,2 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^9$ — $1,6 \cdot 10^{12}$	84,8 30,0	$10^{12}$

Величина энтропии активации несет важную информацию о механизме каталитической реакции и структуре активированного комплекса. Большие отрицательные значения  $\Delta S^*$ , достигающие  $-120$  Дж/(моль·К) (низкие значения  $A$ ), характерны для реакций, протекающих через активированный комплекс, включающий одновременно молекулы реагентов и активный центр катализатора (вторая схема механизма). В этом случае наблюдаются низкие значения энергии активации. Для таких реакций перераспределение электронов электронных орбиталей исходных веществ и продуктов реакции происходит одновременно — слитный (или синхронный) механизм реакции.

Напротив, для реакций, протекающих по первой схеме — стадийному механизму, характерны положительные значения  $\Delta S^*$  ( $+20$  Дж/моль·К) и большие значения  $A$ . Для таких реакций наблюдаются более высокие значения энергии активации (они все равно ниже  $E_a$  некаталитических процессов). Для серии однотипных катализаторов в одной и той же реакции возможен переход от стадийного к слитному механизму: наблюдается уменьшение энергии и энтропии активации при переходе от одного катализатора к другому. Первый фактор приводит к увеличению  $k$ , а второй — к ее уменьшению. Следовательно,  $k$  будет меняться в меньшей степени, чем в том случае, когда изменяется лишь один из кинетических параметров реакции —  $E$  или  $\Delta S^*$ .

### 6.5.3. Особенности гетерогенного катализа

Гетерогенный катализ осуществляется на поверхности раздела фаз. Поэтому в гетерогенном катализе важную роль играют процессы массопереноса — подвода реагентов к поверхности катализатора и отвода продуктов реакции от нее и теплопереноса.

В связи с указанными особенностями гетерогенного катализа можно выделить пять основных стадий процесса:

- 1) диффузия исходных веществ к поверхности катализатора;
- 2) адсорбция исходных веществ на активных центрах за счет химических и электростатических сил;

3) взаимодействие адсорбированных веществ с образованием продуктов реакции;

4) десорбция продуктов с поверхности и диффузия в глубь фазы;

5) диффузия продуктов с поверхности катализатора в глубь фазы.

Адсорбцией называют процесс самопроизвольного концентрирования веществ на границе раздела фаз. Вещество, на поверхности которого идет процесс адсорбции, называют адсорбентом. Адсорбирующееся вещество называют адсорбатами. В гетерогенном катализе адсорбентом является катализатор, а адсорбатом — молекула реагента (субстрата). Адсорбция субстрата на катализаторе может осуществляться за счет сил межмолекулярного взаимодействия (физических сил), возникающих между атомами катализатора, находящимися на поверхности, и молекулами субстрата (физическая адсорбция). Между молекулами (атомами) катализатора и молекулами реагирующего вещества может протекать химическое взаимодействие (химическая адсорбция или хемосорбция).

В результате адсорбции разрываются связи в молекулах реагентов — это делает возможной реакцию между ними (снижение энергии активации).

Гидрирование жиров осуществимо только в присутствии катализаторов. Энергия активации процесса в присутствии порошкообразного никеля, осажденного на кизельгуре, снижается с примерно 700 кДж/моль до 40—60 кДж/моль, что позволяет вести процесс при низких температурах и давлениях. Конечным продуктом являются *саломасы* пищевого назначения. В результате гидролиза повышаются стойкость жиров к термическому и окислительному воздействию, изменяются твердость и пластичность масел и жиров.

Примечательно, что скорость гидрирования жирных кислот тем выше, чем больше степень их ненасыщенности. При высокотемпературном гидрировании соевого масла на никелевом катализаторе отношение констант скоростей насыщения ацилов линоленовой, линолевой и олеиновой кислот равно соответственно 30:20:1.

При гидрировании эфиров жирных кислот применяются медно-хромовые или алюминий-цинк-хромовые катализаторы.

#### 6.5.4. Макрокинетика гетерогенно-каталитических процессов

Реакции в промышленности обычно осуществляют в таких условиях, что процессы переноса вещества (диффузионные процессы) и энергии оказывают сильное влияние на скорость, селективность и кинетические закономерности каталитического процесса. Раздел химической кинетики, в котором рассматривается совместное протекание гетерогенно-каталитических реакций и процессов переноса вещества и энергии, называют *макроскопической кинетикой*, или *макрокинетикой*. Ознакомимся с ней подробнее.

Для осуществления гетерогенно-каталитических реакций применяют различные типы реакторов. В *проточных реакторах* катализа-

тор находится в виде неподвижного слоя, через который пропускают жидкие или газообразные реагенты. Для уменьшения гидравлического сопротивления слоя катализатора используют гранулы диаметром  $(5\div 10)\cdot 10^{-3}$  м.

Жидкофазные гетерогенно-каталитические реакции обычно проводят в реакторах с мешалками, частицы катализаторы диаметром  $(5\div 10)\cdot 10^{-6}$  м суспендированы в жидкости.

В любом случае, прежде чем прореагировать на поверхности катализатора, реагенты должны достичь ее. Для этого они сначала из потока газовой или жидкой фазы, омывающей катализатор, диффундируют к внешней поверхности гранулы (внешняя диффузия), а затем — по порам гранулы к внутренней поверхности катализатора (внутренняя диффузия).

Рассмотрим закономерности этих процессов.

**Внешняя диффузия.** Какой бы интенсивности ни был поток среды относительно твердой поверхности катализатора, ее силы адгезии (прилипания) способны удерживать в неподвижном состоянии некоторое количество жидкости или газа (рис. 6.17). Тогда в потоке, непосредственно примыкающем к внешней поверхности гранулы катализатора, образуется относительно неподвижный слой — **диффузионный слой**.

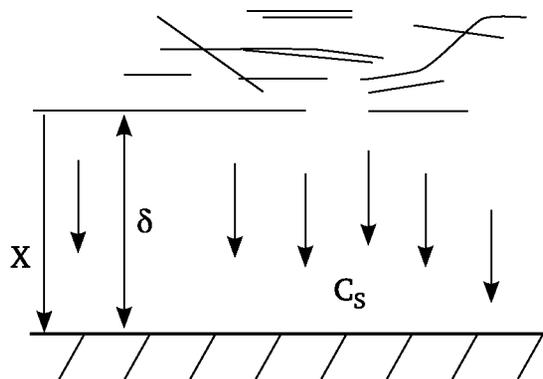


Рис. 6.17. Строение диффузионного слоя:

$C$  — концентрация реагента в потоке;  $C_s$  — концентрация реагента у поверхности катализатора;  $\delta$  — толщина диффузионного слоя

Он как бы не участвует в общем движении жидкости или газа, но постоянно обновляется. Толщина этого диффузионного слоя  $\delta$  зависит в первую очередь от скорости движения фазы относительно твердой поверхности: чем она выше, тем тоньше слой. По аналогии, толщина неподвижного слоя воды вдоль берега реки зависит от скорости ее течения. В быстрых горных реках он тонкий, а в медленных — почти вся ширина реки.

Поскольку диффузионный слой неподвижен, то массоперенос через него осуществляется исключительно за счет диффузии<sup>1</sup>. Скорость диф-

<sup>1</sup> Диффузия — это процесс выравнивания концентрации веществ по всему объему системы.

фузии обычно характеризуют *плотностью диффузионного потока* —  $J$  (потоком), это количество вещества, переносимого за счет диффузии через поверхность единичной площади за единицу времени, измеряется в  $\left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2 \cdot \text{С}} \right]$ . Согласно первому закону Фика, диффузионный поток равен

$$J = -D \frac{dC}{dx}, \quad (6.57)$$

где  $\frac{dC}{dx}$  — градиент концентрации в направлении диффузии;  $D$  — коэффициент диффузии, измеряется в  $\text{м}^2/\text{с}$ . Знак « $-$ » в уравнении учитывает то обстоятельство, что градиент концентрации — величина отрицательная ( $C$  убывает в сторону увеличения  $x$ ), а  $J$  — величина по определению положительная. Зависимость  $D$  от температуры выражается уравнением

$$D = D_0 e^{-\frac{E_D}{RT}}, \quad (6.58)$$

где  $E_D$  — энергия активации диффузионного процесса (для газовой или жидкой фазы  $E_D$  невелика и составляет 4—8 кДж/моль).

Если  $\delta$  мала, то зависимость  $C$  от  $x$  можно считать линейной, тогда градиент концентрации равен разности концентраций в объеме газовой фазы ( $C$ ) и у внешней поверхности катализатора ( $C_S$ ), деленной на толщину диффузионного слоя  $\delta$ :

$$-\frac{dC}{dx} = \frac{C - C_S}{\delta}. \quad (6.59)$$

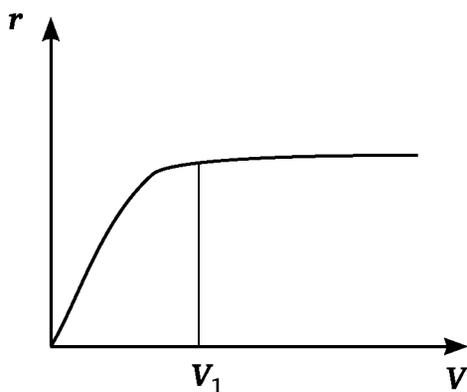
Отсюда выражение для скорости диффузии реагента к внешней поверхности гранулы катализатора можно записать так:

$$J = \beta \cdot (C - C_S), \quad (6.60)$$

где  $\beta = \frac{D}{\delta}$  — *коэффициент массоотдачи* от внешней поверхности гранулы катализатора,  $\text{м}/\text{с}$ .

Как уже отмечалось выше, в ходе гетерогенно-каталитического процесса может реализоваться ситуация, когда скорость поверхностной реакции существенно превышает скорость диффузии, т.е. внешняя диффузия является лимитирующей стадией всего каталитического процесса: говорят, что процесс протекает во *внешнедиффузионной области*. В этом случае все перешедшее через диффузионный слой вещество будет мгновенно реагировать на поверхности и  $C_S \cong 0$ . Тогда скорость внешней диффузии  $J$ , а значит и скорость всего каталитического процесса  $r$ , будут пропорциональны концентрации реагента  $C$  (первый порядок реакции):

$$r = J = \beta \cdot C. \quad (6.61)$$



**Рис. 6.18. Зависимость скорости жидкофазного гетерогенно-каталитического процесса от частоты вращения мешалки**

Таким образом, первым признаком того, что в целом процесс лимитируется внешней диффузией (протекает во внешнедиффузионной области), является первый кинетический порядок по реагенту. Иными словами, какой бы «собственный» порядок не имела поверхностная реакция, наблюдаемый в опытах всегда будет первым.

Коэффициент массоотдачи зависит от толщины диффузионного слоя  $\delta$ . Последняя уменьшается при увеличении скорости движения жидкости или газа относительно твердых частиц катализатора. Следовательно, скорость внешней диффузии будет тем больше, чем выше скорость протекания газа слой катализатора или интенсивность перемешивания суспензии катализатора в жидкой фазе. Отсюда следует, что критерием отсутствия торможения процесса внешней диффузией также является *независимость скорости процесса от скорости движения газа или интенсивности перемешивания*. На рис. 6.18 показана опытная зависимость скорости жидкофазного гетерогенно-каталитического процесса от частоты вращения мешалки: при малых частотах (до  $V_1$ ) процесс лимитируется внешней диффузией, после  $V_1$  — наступает кинетическая область.

Как уже отмечалось выше, зависимость скорости диффузии от температуры крайне слабая ( $D_a = 4—8$  кДж/моль). Поэтому еще одним критерием наличия внешнедиффузионного торможения реакции является низкое значение опытной энергии активации ( $E_a = 4—8$  кДж/моль).

**Внутренняя диффузия.** Диффузия реагирующих веществ в пористом катализаторе протекает за счет разности концентраций на внешней поверхности  $C_5$  и в объеме пористой гранулы  $C_p$ . Примем, что диффузия в пористом катализаторе подчиняется закону Фика с тем различием, что вместо истинного вводится **эффективный коэффициент диффузии  $D^*$** . Поскольку диффузия происходит не по всему объему гранулы катализатора, а лишь в объеме пор, то  $D^*$  зависит от пористости катализатора  $\epsilon$  и степени извилистости пор в грануле катализатора  $l$ :

$$D^* = D \frac{\Pi}{l} = D \cdot \epsilon,$$

где  $\varepsilon$  — **проницаемость** пористой гранулы катализатора;  $\Pi$  — ее пористость, равная отношению объема пор к объему катализатора;  $l$  — коэффициент извилистости пор. Значения  $\varepsilon$  для большинства катализаторов лежат в пределах 0,1—0,3.

Диффузия реагентов в гранулу катализатора сопровождается каталитической реакцией, протекающей на стенках пор. Если бы концентрация реагента во всем объеме гранулы была бы как в потоке —  $C$ , то в случае реакции первого порядка скорость ее была бы равна

$$r = k \cdot C.$$

Однако концентрация реагента уменьшается от поверхности к центру гранулы катализатора. Это вызывает соответствующее снижение скорости реакции: чем ближе к центру гранулы, тем меньше скорость процесса. Суммарно этот эффект выражается в том, что скорость реакции, наблюдаемая на опыте  $r_{оп}$ , значительно ниже  $r$ . Величина

$$\eta = \frac{r_{оп}}{r} \quad (6.62)$$

характеризует степень использования внутренних слоев катализатора и называется **фактором эффективности**, или **степенью использования поверхности**. Согласно теории макрокинетики для реакции первого порядка, протекающей на шарообразной грануле катализатора, зависимость  $\eta$  от радиуса гранулы  $R$ , эффективного коэффициента диффузии  $D^*$  и константы скорости  $k$  выражается уравнением

$$\eta = 3 \frac{\rho \cdot \text{cth} \rho - 1}{\rho} = \frac{3}{f(\rho)}, \quad (6.63)$$

где  $\rho = R(k/D^*)^{1/2}$  — безразмерный параметр,  $\text{cth} \rho = \frac{e^\rho + e^{-\rho}}{e^\rho - e^{-\rho}}$  — гиперболический котангенс  $\rho$ . Для гетерогенно-каталитической реакции принято выделять три области, отвечающие различным значениям  $\rho$ .

Область  $0 < \rho < 0,5$  наблюдается при использовании высокодисперсных катализаторов (низкие значения  $R$ ), имеющих крупные поры (высокие значения  $D^*$ ) и низкую каталитическую активность (малые значения  $k$ ). Поскольку при  $\rho \Rightarrow 0$   $f(\rho) \Rightarrow 3$ , то согласно выражению (6.63) степень использования поверхности будет близка к единице,  $r_{оп} \approx r$ . Распределение концентрации реагента, отвечающее этому случаю, представлено кривой 1 на рис. 6.19 — реакция протекает в кинетической области.

Распределение концентрации реагента, соответствующее области  $0,5 < \rho < 10$ , представлено кривой 2 на рис. 6.19. Падение концентрации от внешней поверхности к центру гранулы связано с тем, что диффузионный поток не может полностью скомпенсировать уменьшение концентрации реагента в порах за счет протекания химической реак-

ции. Скорость реакции, определяемая на опыте,  $r_{\text{оп}} < r$ , а значения  $\eta$  лежат в пределах 0,9—0,6. Эта область является переходной от кинетического режима протекания реакции к **внутридиффузионному**.

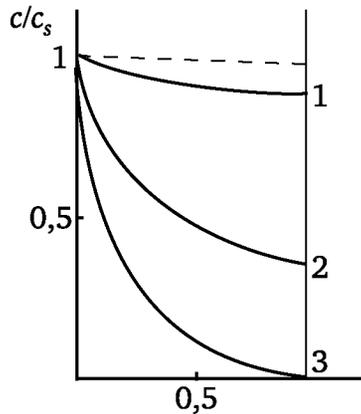


Рис. 6.19. Распределение концентрации реагента по объему гранулы (от наружной поверхности к центру)

Распределение концентрации в грануле катализатора, соответствующее области  $\rho > 10$ , представлено кривой 3 на рис. 6.19. В этом случае в центре гранулы концентрация реагента снижается практически до нуля, и реакция как таковая отсутствует (так называемая **мертвая зона**). В этом случае  $r_{\text{оп}} \ll r$ , а  $\eta \ll 1$ . Говорят, что каталитический процесс протекает в условиях сильного **внутридиффузионного торможения**, или реакция протекает во внутридиффузионной области. При  $\rho > 10$   $f(\rho) \cong \rho$  и, согласно выражению (6.63),  $\eta = 3/\rho$ ,  $r_{\text{оп}} = 3r/\rho$ . Подставив в гоп значение  $\rho = R(k/D^*)^{1/2}$ , получаем уравнение

$$r_{\text{оп}} = \frac{3}{R}(k \cdot D^*)^{1/2} C.$$

Из него следует, что скорость процесса уменьшается с увеличением размера гранул катализатора и зависит как от  $k$ , так и от  $D^*$ . Порядок реакции остается равным единице. Отсюда критерием наличия внутридиффузионного торможения может служить зависимость скорости процесса от размера гранул катализатора. На практике его реализуют, получив зависимость скорости реакции от радиуса гранул катализатора. С уменьшением  $R$  скорость увеличивается до некоторого предела — далее процесс перестает тормозиться диффузией в порах катализатора, т.е. переходит в кинетическую область.

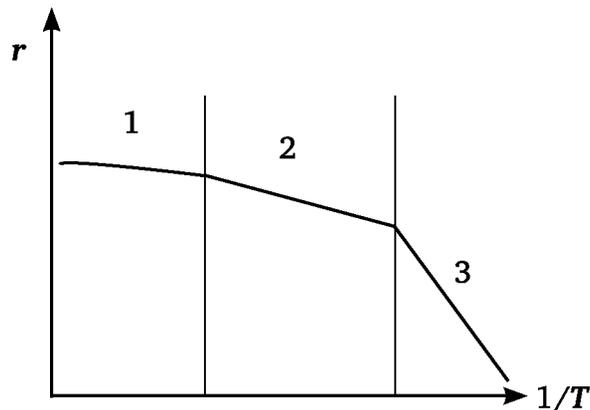
Наличие сильного диффузионного торможения оказывает влияние на величину не только скорости реакции, но и энергии активации каталитического процесса, определяемой из температурной зависимости скорости. Теоретически доказывается, что определяемая на опыте энергия активации в условиях сильного диффузионного торможения равна половине энергии активации той же реакции, протекающей в кинетической области.

Если реакция в кинетической области подчиняется уравнению  $n$ -го порядка  $\omega = kC^n$ , то согласно теоретическим положениям макрокинетики скорость процесса при наличии сильного диффузионного торможения может быть выражена уравнением

$$r_{\text{оп}} = \frac{3}{R} (kD^*)^{1/2} C^{\frac{n+1}{2}}.$$

Иными словами, наблюдаемый порядок реакции равен  $\frac{n+1}{2}$ . Так, для реакции второго порядка ( $n = 2$ ) при наличии сильного диффузионного торможения опытное значение порядка 1,5.

В заключение рассмотрим опытную зависимость скорости гетерогенно-каталитического  $r$  процесса от температуры. При достаточно низких температурах (для каждой реакции свой интервал  $T$ ) скорость реакции столь мала, что именно она является лимитирующей стадией всего процесса: процесс протекает в кинетической области. В этом случае опытное значение  $E_a$  равно энергии активации самой реакции, оно велико и составляет 40—120 кДж/моль. На рис. 6.20 этой области реакции отвечает прямая линия на участке 3. Она характеризуется сильным наклоном, так как  $E_a = \text{tg } \alpha \cdot R$ .



**Рис. 6.20. Зависимость константы скорости гетерогенно-каталитической реакции от температуры в линейных координатах уравнения Аррениуса: 1 — внешнедиффузионная; 2 — внутридиффузионная; 3 — кинетическая области протекания процесса**

Если реакция протекает в кинетической области, то ее скорость не зависит от интенсивности перемешивания реакционной смеси, скорости потока газа через слой катализатора, размера гранул катализатора и его пористости.

При повышении температуры скорость реакции растет в большей степени, чем скорость диффузии (у нее выше энергия активации) и при достижении определенной  $T$  (переход на участок 2) лимитирующей становится уже внутренняя диффузия. В этом случае опытная энергия активации примерно в 2 раза ниже, чем истинная — в кинетической области (наклон прямой меньше).

При дальнейшем повышении температуры (участок 1) реакция переходит во внешнедиффузионную область. Наблюдаемая энергия активации составляет всего 4—8 кДж/моль.

Переход из диффузионной области в кинетическую можно осуществить также путем измельчения гранул катализатора. Так, при жидкофазном восстановлении нитрофенола водородом на пористом никеле уменьшение радиуса частиц катализатора от 50 до 5 мкм приводит к повышению скорости реакции и увеличению энергии активации от 18 до 45 кДж/моль, что свидетельствует о переходе каталитического процесса из внутридиффузионной в кинетическую область.

## 6.6. Цепные реакции

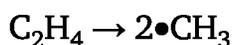
*Цепными* называют химические реакции, протекающие через ряд регулярно повторяющихся элементарных реакций, в которых участвуют активные частицы — радикалы, атомы или ионы. В каждом таком повторяющемся акте реакции происходит воспроизводство активных частиц.

По цепному механизму протекают реакции горения, многие фотохимические реакции, реакции полимеризации и поликонденсации, процессы радиоактивного распада ядер и др.

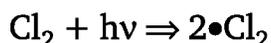
Суть цепных реакций заключается в том, что активные частицы — свободные радикалы и атомы с неспаренными электронами обладают повышенной реакционной способностью и легко (практически без энергии активации) вступают во взаимодействие с устойчивыми молекулами. В результате такого взаимодействия, в свою очередь, образуются новые активные частицы (радикалы или атомы с неспаренными электронами), те порождают новые радикалы и т. д. — возникает цепь. Возникнув, цепная реакция продолжается до тех пор, пока не прореагирует все вещество или пока не исчезнут активные частицы.

Для цепных реакций характерны три этапа: зарождение цепи, развитие цепи или ее рост, обрыв цепи.

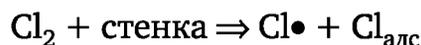
*Зарождение цепи* начинается с элементарного химического акта, в результате которого образуется активная частица со «свободной валентностью» — радикал, атом или ион. Этот процесс требует затраты энергии и может идти при нагреве вещества, при облучении его светом или потоком радиоактивного излучения ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -частиц) и т. п. Так, крекинг этана при высоких температурах начинается с распада его молекулы на метильные радикалы:



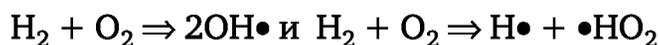
где индекс « $\bullet$ » означает неспаренный электрон. Молекула хлора, поглотив квант световой энергии, распадается на атомы:



Образование активных частиц возможно и при столкновении молекулы со стенкой сосуда:

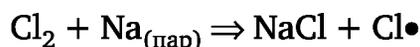


и в результате бимолекулярного химического взаимодействия. Например, при высокой температуре в смеси  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  могут протекать реакции с образованием радикалов:



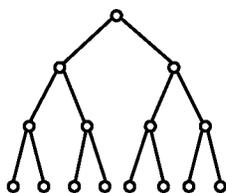
Цепь способна зародиться на поверхности гетерогенного катализатора. Например, атомарный водород, образующийся при хемосорбции водорода на губчатой платине, может вызвать зарождение цепи.

Образуются активные частицы и при добавлении к реакционной смеси специальных веществ — **инициаторов**, легко распадающихся на атомы или радикалы и служащих тем самым «затравкой» цепных реакций. Так, пары натрия могут выступать инициатором в цепном взаимодействии водорода с галогенами в газовой фазе:



**Развитие (продолжение) цепи** — второй этап реакции, это и есть собственно цепная реакция. Активные частицы реагируют с исходным веществом, в результате чего образуются продукт реакции и новые активные частицы. Например, взаимодействие свободного радикала, имеющего неспаренный электрон, с молекулой, у которой все электроны спарены, приводит к образованию другого радикала. Он вновь вступает во взаимодействие с молекулой исходного вещества и рождает новый радикал и т. д. Такие повторяющиеся элементарные стадии развития цепи называют **звеньями цепи**. Среднее число звеньев цепи на этапе развития цепи называют **длиной цепи**. Длина цепи определяется числом молекул исходного вещества, прореагировавших в результате одного акта зарождения цепи до ее обрыва. Длина цепи в различных реакциях изменяется от десятков тысяч до десятков миллионов, она зависит от температуры, общего давления, наличия примесей, формы и объема сосуда и т. п.

Если в элементарном акте одна активная частица воспроизводит **одну** новую активную частицу, то такая цепная реакция называется **неразветвленной** (простой). В **разветвленной** цепной реакции одна активная частица способна образовать несколько новых активных частиц. В результате их число по мере протекания реакции возрастает в геометрической прогрессии. Ниже приведена схема разветвленной реакции для случая образования двух активных частиц из одной:



**Обрыв цепи** — заключительный этап любой цепной реакции — это тот или иной процесс исчезновения активных частиц. Потеря актив-

ности частицами может происходить при адсорбции частиц стенками сосуда, при их столкновении с молекулой ингибитора, которой активные частицы отдают избыточную энергию. Исчезают радикалы и при их рекомбинации. Поэтому для цепных реакций характерна зависимость их скорости от размеров, формы и материала реакционного сосуда; от наличия посторонних инертных веществ, от давления или концентрации реагирующих веществ, температуры и других факторов.

Скорость цепных реакций определяется скоростью наиболее медленной стадии, которой обычно является стадия зарождение цепи. Для неразветвленных цепей, в которых каждая активная частица дает начало одной цепи, остаются справедливыми обычные уравнения химической кинетики с константой скорости, увеличенной в  $n$  раз ( $n$  — длина цепи).

Разветвленные химические реакции протекают по сложному механизму, и получить кинетическое уравнение, описывающее процесс, не всегда удается. В этом случае анализ кинетических закономерностей цепной реакции проводят на компьютере численными методами.

Примером неразветвленной цепной реакции может служить уже упомянутый нами пиролиз этана, происходящий с участием свободных радикалов:

1.  $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$
2.  $C_2H_6 \rightarrow \bullet CH_3 + \bullet CH_3$  зарождение цепи
3.  $C_2H_6 + \bullet CH_3 \rightarrow \bullet C_2H_5 + CH_4$
4.  $\bullet C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + \bullet H$
5.  $\bullet H + C_2H_6 \rightarrow H_2 + \bullet C_2H_5$  продолжение цепи
6.  $\bullet C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + \bullet H$
7. ....
8. ....
- n.  $\bullet H + \bullet H \rightarrow H_2$  обрыв цепи
- n + 1.  $\bullet C_2H_5 + \bullet C_2H_5 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4$

Примером разветвленной цепной реакции может быть окисление водорода при низких давлениях:

1.  $H_2 + O_2 \rightarrow 2\bullet OH$
2.  $H_2 + O_2 \rightarrow \bullet H + \bullet HO_2$  зарождение цепи
3.  $\bullet HO_2 + H_2 \rightarrow \bullet OH + H_2O$
4.  $\bullet OH + H_2 \rightarrow H_2O + \bullet H$  продолжение и разветвление цепи
5.  $\bullet H + O_2 \rightarrow \bullet OH + \bullet O\bullet$
6.  $\bullet O\bullet + H_2 \rightarrow \bullet OH + \bullet H$
7. ....
8. ....
- n.  $\bullet H + \text{стенка} \rightarrow H(\text{адс})$  обрыв цепи
- n + 1.  $\bullet OH + \text{стенка} \rightarrow OH(\text{адс})$
- .....

Если скорость разветвления цепи больше скорости ее обрыва, то накопление активных частиц происходит лавинообразно (по экспоненциальному закону). Реакция происходит со скоростью взрыва, в этом

случае говорят о **цепном воспламенении**. Примером своеобразного цепного воспламенения может служить взрыв атомной (урановой) бомбы. В каждом акте деления ядер урана ( $^{235}\text{U}$ ) образуется два — три нейтрона, каждый из которых вызывает деление нового ядра, и т. д.

Поглощая часть нейтронов деления с помощью кадмиевых стержней, в реакторах атомных электростанций удается поддерживать некоторую стационарную скорость процесса. В этом случае скорость разветвления меньше скорости обрыва цепи.

Переход из одного режима разветвленной цепной реакции в другой — от медленного стационарного до взрывного и наоборот может происходить при незначительном изменении одного из параметров системы. Такое резкое изменение скорости цепных процессов получило название **критического явления**.

## 6.7. Фотохимические реакции

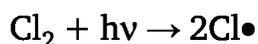
До сих пор мы рассматривали реакции, в которых молекулы реагентов находились в основном (невозбужденном) электронном состоянии. Энергию, необходимую для преодоления активационного барьера — энергии активации, реагирующие частицы могли получать лишь в результате взаимных соударений. Такие реакции называют **термическими**.

Однако активные молекулы могут «плодиться» и другим путем — поглощая фотон (квант) электромагнитного излучения. При поглощении фотона один из электронов молекулы переходит с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО), образуя **электронно-возбужденную частицу** — молекулу или ион. Для возбуждения такого перехода необходимы фотоны большой энергии ( $h\nu$ ) — видимой или ультрафиолетовой области спектра. Один моль таких фотонов (1 эйнштейн) несет энергию 300—500 кДж, что значительно превышает энергию активации любой химической реакции. Образовавшаяся при поглощении фотона возбужденная частица способна «перепрыгнуть» через любой энергетический барьер и тем самым — прореагировать. Реакции, происходящие под действием видимого или ультрафиолетового излучения, называют **фотохимическими**.

Любая фотохимическая реакция складывается из первичных процессов — собственно фотохимической реакции — образования активных частиц и последующих вторичных процессов, не требующих света для своего протекания, — **темновых реакций**.

В ряде случаев поглощения кванта света оказывается достаточным даже для разрыва химической связи, т.е. освещение реакционной системы может приводить к образованию атомов и свободных радикалов. Они в свою очередь могут инициировать цепные реакции. Действительно, стадии зарождения цепи очень многих цепных реакций —

фотохимические реакции. Например, цепные реакции с участием хлора обычно начинаются с его фотодиссоциации:



Энергия разрыва связи в молекуле  $\text{Cl}_2$  равна  $3,97 \cdot 10^{-19}$  Дж (239 кДж/моль), ей соответствует квант света с длиной волны:

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3,0 \cdot 10^8}{3,97 \cdot 10^{-19}} = 501 \text{ нм},$$

т.е. видимой области спектра.

Каждое вещество способно поглощать только кванты определенной длины волны — это определяется законами квантовой механики. Согласно первому закону фотохимии, сформулированному И. Ф. Гроттгусом (закон Гроттгуса — Дрейпера, 1817), химическое превращение вызывает то излучение, которое поглощается веществом. Чтобы произошло поглощение фотонов, необходимо использовать излучение, соответствующее полосе спектра поглощения исследуемого вещества.

Неокрашенные вещества, например, уксусный альдегид и ацетон, поглощают в ультрафиолетовой области спектра. Поэтому для их фотовозбуждения необходимо использовать ультрафиолетовое излучение. Заметим, что бесцветны все белки, жиры и углеводы (если вещество белковой природы окрашено, как, например, гемоглобин, то это обусловлено поглощением света не самим белком, а связанным с ним низкомолекулярным соединением). Поэтому фотохимические реакции с участием этих важнейших пищевых продуктов начинаются лишь при действии ультрафиолетового излучения с длиной волны менее 300 нм.

Наоборот, окрашенные вещества поглощают энергию в видимой области спектра. Второй закон фотохимии, предложенный А. Эйнштейном (закон Эйнштейна — Штарка, 1912) утверждает, что каждый поглощенный квант света вызывает превращение одной молекулы. Но далеко не каждый поглощенный фотон вызывает химическое превращение. Действительно, время жизни электронно-возбужденных частиц, как правило, невелико и составляет  $10^{-3}$ — $10^{-5}$  с. Если за это время фотохимическое превращение не происходит, то частица либо испускает фотон, возвращаясь в основное (невозбужденное) состояние — *люминесцирует* (явления флуоресценции и фосфоресценции), либо конвертирует энергию электронного возбуждения во внутреннюю энергию системы — испытывает *внутреннюю конверсию*. В связи с этим важной характеристикой фотохимических реакций является *квантовый выход* — отношение числа прореагировавших частиц к числу поглощенных квантов света:

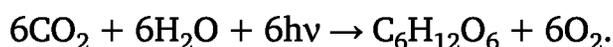
$$\varphi = \frac{\text{число прореагировавших молекул}}{\text{число поглощенных фотонов}}.$$

Для большинства реакций  $\phi < 1$ , это и понятно — часть возбужденных частиц не вступает в фотохимическую реакцию, а теряет свою энергию в процессах люминесценции или внутренней конверсии. Однако если поглощение кванта вызывает цепную реакцию, то квантовый выход может достигать и десятков тысяч. В этих случаях цепная реакция действует как химический «усилитель» начальной стадии поглощения.

Как уже отмечалось, при электронном возбуждении происходит переход электрона на более высокую молекулярную орбиталь. В результате ослабляется его связь с ядрами, т.е. электронно-возбужденная частица становится сильным восстановителем. Например, ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , поглощая фотоны ультрафиолетового излучения с длиной волны 250 нм, приобретают способность восстанавливать воду.

В ряде реакций молекулы реагентов не поглощают излучение, поскольку их электронный спектр поглощения находится за пределами спектрального интервала падающего света. Например, это может быть, когда падающий свет заключен в очень узком интервале длин волн: генерируется лазером или ртутной разрядной лампой. Тем не менее даже в таких случаях фотохимическая реакция возможна. Для этого в реакцию смесь добавляют вещества, молекулы которых способны поглощать свет и передавать полученную энергию молекулам нужных реагентов. Добавляемые вещества называют **фотосенсибилизаторами**, а сам процесс — **фотосенсибилизацией**. Например, в синтезе формальдегида из оксида углерода и водорода в роли фотосенсибилизатора выступают атомы ртути. Для этого смесь  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , содержащую пары ртути, облучают ультрафиолетовым светом. Атомы ртути, поглощая фотоны с  $\lambda = 254$  нм, возбуждаются и, сталкиваясь с молекулами водорода, передают им свою энергию. Диссоциация возбужденных молекул  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}\bullet$  инициирует далее радикальную реакцию.

Примером фотосенсибилизации может служить и фотосинтез углеводов из  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , осуществляемый растениями, — важнейший фотохимический процесс на Земле. Как установил К. А. Тимирязев (1877), сенсибилизатором этой реакции является хлорофилл (он содержит ионы  $\text{Mg}^{2+}$ ), содержащийся в зеленых растениях. Хлорофилл, поглощая солнечную энергию, переходит в электронно-возбужденное состояние: с этого начинается цепочка реакций, приводящая в конечном счете к восстановлению углекислого газа до глюкозы. Суммарное уравнение реакции можно записать в виде



Фотохимические процессы лежат также в основе нежелательных процессов, таких как, например, образование фотохимического смога (от англ. *smoke* — дым и *fog* — туман).

Способность молекул поглощать видимое или ультрафиолетовое излучение слабо зависит от их термического состояния. Поэтому ско-

рость фотохимических реакций должна слабо зависеть от температуры, т.е. их энергия активации должна быть близка к нулю, что обычно и наблюдается на практике.

Однако в тех случаях, когда лимитирующей стадией процесса являются темновые стадии, скорость которых может сильно зависеть от температуры, скорость процесса также может сильно зависеть от температуры.

В дрожжах в больших количествах содержится эргостерин, который можно превратить в витамин D<sub>2</sub>. Это превращение происходит при облучении сухих дрожжей ультрафиолетовыми лучами. Оно способствует существенной витаминизации микробной биомассы.

## 6.8. Быстрые реакции

Как это ни парадоксально звучит, все реакции в природе являются быстрыми. По крайней мере, элементарные стадии реакций происходят в атомной шкале времени и завершаются быстрее, чем за  $10^{-9}$  с. Низкая скорость многих сложных реакций обусловлена тем, что в системе мала доля активных молекул, способных преодолеть активационный барьер. Однако и общая скорость может стать очень большой, если большая часть молекул системы получит энергию, превышающую энергию активации. Это происходит, например, в случае взрыва.

Одним из важных направлений современной химической кинетики является изучение процессов, происходящих за очень короткое время. С помощью специальной лазерной техники можно наблюдать процессы, происходящие за несколько пикосекунд ( $1 \text{ пс} = 10^{-12} \text{ с}$ ). При таких коротких временах химия процессов полностью трансформируется в физику процессов.

В настоящее время вполне доступными стали методы контроля и измерения констант скоростей быстрых реакций. К ним относятся флеш-фотолиз, струевые и релаксационные методы. Другие методы используются для исследования зависимости скорости реакции от состояния колебательного возбуждения молекул или от энергии столкновения молекул и от скорости, с которой энергия переходит из одной формы (например, колебательной) в другую (например, вращательную). Для этой цели применяются также флеш-фотолиз, ударные трубы и молекулярные пучки. В этом параграфе мы ограничимся рассмотрением первой группы методов.

**Флеш-фотолиз.** Применение метода флеш-фотолиза связано с использованием вспышки света, действующей в течение короткого времени на начальной стадии фотолиза. Состав реакционной смеси контролируют спектроскопически (например, по поглощению в ультрафиолетовой или видимой областях спектра или методом магнитного резонанса), при этом наблюдают переход возбужденных реагентов в стабильные продукты.

Основой метода служит лазерная техника, позволяющая работать в наносекундной ( $10^{-9}$  с) шкале времени. Импульс лазера длится 1 нс, и, таким образом, первичная стадия поглощения завершается за этот интервал времени.

Следующей задачей является нахождение метода определения концентраций и состава непосредственно после вспышки. Если используется спектроскопия, то проблема сводится к тому, чтобы обеспечить вспышку белого света продолжительностью порядка наносекунд в данное точно контролируемое время после фотолитической вспышки. Один из методов состоит в отражении фотолитической вспышки от зеркала, помещенного на небольшом расстоянии от образца. За 1 нс свет проходит около 30 см, поэтому, располагая зеркало на некотором подходящем расстоянии от образца, с помощью отраженной вспышки можно зарегистрировать спектр в некоторое выбранное время после фотолитической вспышки. Однако отраженная вспышка является монохроматической, поэтому нужно найти какие-то способы расширения спектральной области. Это можно сделать введением в раствор флуоресцирующего соединения. Импульс возбуждает соединение, и оно затем испускает флуоресцентное излучение в некотором интервале частот.

Рассмотрим применение наносекундного флеш-фотолиза к исследованию кинетики фотолиза молекул галогена и их последующей рекомбинации. Первоначальная вспышка генерирует из молекул  $X_2$  атомы  $2X$ . Единственной причиной гибели атомов является их рекомбинация, но для образования  $X_2$  из атомов необходимо отводить избыток энергии (энергию диссоциации), иначе вновь образованные молекулы будут сразу же распадаться на атомы. Одним из путей отвода избытка энергии является участие в столкновении третьей частицы  $M$ :



Третьей частицей  $M$  может быть стенка сосуда или какое-нибудь добавленное вещество, возможно, инертный газ. Столкновение трех частиц в газе — явление довольно редкое, однако есть газ, который очень эффективен в данном случае: это оксид азота  $NO$  (II). Можно предположить, что  $NO$  соединяется с атомом галогена ( $NO$  является хорошим тушителем свободных радикалов), давая  $NOX$ . Затем с  $NOX$  сталкивается второй атом галогена, и происходит замещение  $NO$  с образованием  $X_2$ .  $NO$  действует как «прилипающая» третья частица. Если наблюдать спектр фотолизированного галогена немедленно после вспышки в присутствии  $NO$ , то  $NOX$  можно обнаружить спектрально.

**Струевые методы.** Обычно применяют так называемый метод остановленной струи. Два раствора очень быстро смешиваются впрыскиванием в некоторую полость. Полость имеет плунжер, который движется назад, когда втекает жидкость. Поток прекращается, когда плунжер останавливается, и реакция продолжается в тщательно перемешанных

растворах. Состав смеси анализируется во времени, обычно спектроскопически. Основной особенностью установки является то, что в ней происходит тщательное смешивание небольших количеств реагентов за очень короткое время, а затем с помощью электронных приборов регистрируется протекание реакции во времени.

Возможность контроля поведения небольших образцов позволяет использовать этот метод для изучения биохимических процессов. Таким путем была изучена кинетика действия многих ферментов.

**Релаксационные методы.** Термин «релаксация» указывает на возврат системы к равновесию. В применении к химической кинетике этот термин означает, что некоторое внешнее воздействие сдвигает положение равновесия реакции (обычно очень быстро) и реакция релаксирует в новое положение равновесия. Мгновенным нагреванием или сжатием систему выводит из равновесия и далее наблюдают за ее релаксацией. Измерив время релаксации, можно сделать заключение о механизме реакции.

## Контрольные вопросы и задания

1. Дайте определение понятия «скорость химической реакции».
2. Сформулируйте основной постулат химической кинетики. Дайте определение константы скорости реакции, порядка реакции.
3. Дайте определение понятиям «частный порядок по компоненту», «общий порядок реакции».
4. Дайте определение понятию «молекулярность реакции». Может ли молекулярность быть больше трех? Для каких реакций порядок и молекулярность всегда совпадают?
5. Напишите кинетическое уравнение реакции первого порядка в дифференциальной и интегральной формах. В каких координатах для реакций первого порядка нужно построить зависимость концентрации от времени, чтобы получить прямую линию?
6. Напишите кинетическое уравнение реакции второго порядка (при равных концентрациях исходных веществ) в дифференциальной и интегральной формах. В каких координатах для реакций второго порядка нужно построить зависимость концентрации от времени, чтобы получить прямую линию?
7. Напишите кинетическое уравнение реакции нулевого порядка в дифференциальной и интегральной формах. В каких координатах для реакций нулевого порядка нужно построить зависимость концентрации от времени, чтобы получить прямую линию?
8. Напишите выражение для расчета времени полупревращения для реакций нулевого, первого и второго порядка (при равных концентрациях исходных веществ).
9. Как влияет температура на скорость химических реакций? Сформулируйте правило Вант-Гоффа.
10. Напишите уравнение зависимости константы скорости реакции от температуры (уравнение Аррениуса) в дифференциальной форме и интегральной формах.
11. Каков физический смысл энергии активации?
12. Какие экспериментальные данные необходимы для расчета энергии активации?

13. Приведите пример фотохимической реакции. Что называют квантовым выходом? В каких пределах возможно его изменение?

14. Приведите пример цепной реакции, укажите ее основные стадии.

15. Перечислите особенности и признаки цепных реакций.

16. Дайте определение понятиям «катализ», «гомогенный катализ», «гетерогенный катализ».

17. Влияет ли присутствие катализатора на равновесие химической реакции  $\Delta_r G$ ?

18. Можно ли, подбирая катализатор, изменить направление реакции?

## Список рекомендуемой литературы

### Литература основная

1. *Афанасьев, Б. Н.* Физическая химия / Б. Н. Афанасьев, Б. П. Акулова. — СПб. : Лань, 2012.
2. *Вишняков, А. В.* Физическая химия / А. В. Вишняков, Н. Ф. Кизим. — М. : Химия, 2012.
3. *Карапетьянц, М. Х.* Химическая термодинамика / М. Х. Карапетьянц. — М. : Химия, 1975.
4. *Лукьянов, А. Б.* Физико-химические и коллоидные аспекты пищевых технологий / А. Б. Лукьянов [и др.]. — М. : МГАПП, 1994.
5. *Нигматулин, Н. Г.* Физическая и коллоидная химия / Н. Г. Нигматулин. — СПб. : Лань, 2015.
6. *Пищевая химия* / под ред. А. П. Нечаева. — СПб. : ГИОРД, 2001.
7. *Попова, А. А.* Физическая химия / А. А. Попова, Т. Б. Попова. — СПб. : Лань, 2015.
8. *Стромберг, А. Г.* Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. — М. : Высшая школа, 2001.
9. *Уильямс, В.* Физическая химия для биологов / В. Уильямс, Х. Уильямс. — М. : Мир, 1976.
10. *Физическая химия* / под ред. К. С. Краснова. — М. : Высшая школа, 2001.
11. *Эткинс, П.* Физическая химия / П. Эткинс. — М. : Мир, 1980.
12. *Solution Equilibria: principles and applications (for Windows 95, 98 and NT).* Academic Software and K. J. Powell, UK, Release 1. 1999. Contributing Authors: R. Byrne, T. Kiss, L. Lovgren, P. M. May, C. O. Orindo, L. D. Pettit, K. I. Popov, K. J. Powell, R. W. Ramette, S. Sjoberg, R. M. Town, and L. O. Ohman.
13. *Stability Constants Database for Windows 95/98.* IUPAC and Academic Software. Timble, UK, 1999.

### Литература дополнительная

1. *Ауэрман, Л. Я.* Технология хлебопечения / Л. Я. Ауэрман. — М. : Пищевая промышленность, 1985.
2. *Бартенев, Е. Н.* Технология ликеро-водочного производства / Е. Н. Бартенев. — М. : Химия, 1985.
3. *Бугаенко, И. Ф.* Технохимический контроль сахарного производства / И. Ф. Бугаенко. — М. : Агропромиздат, 1989.
4. *Грачева, И. М.* Технология микробных белковых препаратов, аминокислот и жиров / И. М. Грачева, Н. Н. Гаврилова, Л. А. Иванова. — М. : Пищевая промышленность, 1980.

5. Егоров, Г. А. Влияние тепла и влаги на процессы переработки и хранения зерна / Г. А. Егоров. — М. : Колос, 1973.
6. Кишковский, З. Н. Химия вина / З. Н. Кишковский. — М. : Химия, 1982.
7. Лукьянов, А. Б. Физическая и коллоидная химия / А. Б. Лукьянов. — М. : Химия, 1988.
8. Лурье, И. С. Технология и технологический контроль кондитерских производств / И. С. Лурье. — М. : Легкая и пищевая промышленность, 1981.
9. Маршалкин, Г. А. Технология кондитерского производства / Г. А. Маршалкин. — М., 1980.
10. Мосичев, М. С. Общая технология микробиологических производств / М. С. Мосичев, А. А. Складнев, В. В. Котов. — М. : Пищевая промышленность, 1982.
11. Нечаев, А. П. Пищевые добавки / А. П. Нечаев, А. А. Кочеткова, А. Н. Зайцев. — М. : Колос, 2001.
12. Руководство по методам исследования, технохимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности. Т. 1 / под ред. В. П. Ржехина, А. Г. Сергеева. — Л., 1967. — С. 586—703.
13. Сапронов, А. Р. Технология сахара и крахмала / А. Р. Сапронов. — М. : Пищевая промышленность, 1985.
14. Смирнов, В. А. Пищевые кислоты / В. А. Смирнов. — М. : Легкая и пищевая промышленность, 1983.
15. Смирнов, В. А. Технология спирта / В. А. Смирнов. — Л. : Пищевая промышленность, 1975.
16. Справочник химика. Т. 1. — М. ; Л. : ГНТИ Химической литературы, 1963.
17. Трегубов, Н. Н. Технология крахмала / Н. Н. Трегубов. — М. : Пищевая промышленность, 1980.
18. Фертман, Г. И. Физико-химические основы производства спирта / Г. И. Фертман. — М. : Химия, 1962.
19. Яровенко, В. Д. Технология спирта / В. Д. Яровенко, В. А. Маринченко, В. А. Смирнов. — М. : Колос, 1996.
20. Beet-sugar Technology / Ed. R. A. Ginnis. — 2nd ed. Beet sugar development foundation. Robinson-Warheld, Fort Collins. 1971.

## **Новые издания по дисциплине «Коллоидная химия» и смежным дисциплинам**

1. *Гавронская, Ю. Ю.* Коллоидная химия : учебник и практикум для академического бакалавриата / Ю. Ю. Гавронская, В. Н. Пак. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

2. *Дерябин, В. А.* Физическая химия дисперсных систем : учеб. пособие для вузов / В. А. Дерябин, Е. П. Фарафонтова ; под науч. ред. Е. А. Кулешова. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

3. Коллоидная химия. Примеры и задачи : учеб. пособие для вузов / В. Ф. Марков, Т. А. Алексеева, Л. А. Брусницына, Л. Н. Маскаева ; под науч. ред. В. Ф. Маркового. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

4. *Кудряшева, Н. С.* Физическая и коллоидная химия : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

5. Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Ч. 2. Коллоидная химия : учебник для академического бакалавриата / В. Ю. Конюхов [и др.] ; под ред. В. Ю. Конюхова. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

6. Физическая химия. Курсовые работы : учеб. пособие для академического бакалавриата / Е. И. Степановских [и др.] ; отв. ред. Е. И. Степановских; под науч. ред. В. Ф. Маркового. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

7. *Щукин, Е. Д.* Коллоидная химия : учебник для академического бакалавриата / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. — 7-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

8. *Яковлева, А. А.* Коллоидная химия : учеб. пособие для вузов / А. А. Яковлева. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

**Наши книги можно приобрести:**

**Учебным заведениям и библиотекам:**  
в отделе по работе с вузами  
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

**Частным лицам:**  
список магазинов смотрите на сайте urait.ru  
в разделе «Частным лицам»

**Магазинам и корпоративным клиентам:**  
в отделе продаж  
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

**Отзывы об издании присылайте в редакцию**  
e-mail: red@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны**  
в электронной библиотечной системе «Юрайт»  
**biblio-online.ru**

*Учебное издание*

# **ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**

## **Часть 1. Физическая химия**

Учебник для СПО

Под редакцией *В. Ю. Конюхова и К. И. Попова*

Формат 70×100<sup>1/16</sup>.  
Гарнитура «Charter». Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 20,09.

**ООО «Издательство Юрайт»**  
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.  
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru