

ВЫСШЕЕ  
ОБРАЗОВАНИЕ

---

В. П. ВАСИЛЬЕВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА  
РАСТВОРОВ  
ЭЛЕКТРОЛИТОВ

## Стандартные термодинамические свойства

Ион	$\Delta_f H^0$ , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta_f G^0$ , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S^0$ , $\frac{\text{Дж}}{(\text{моль} \cdot \text{К})}$
Ag <sup>+</sup>	105,550+0,188	77,128+0,021	72,622+0,63
Al <sup>3+</sup>	-529,7+2,1	-489,80+3,3	-301,+8
Ba <sup>2+</sup>	-524,05+2,1	-546,83+2,1	8,4+1,3
Be <sup>2+</sup>	-377,4+1,3	-375,7+0,8	-126,64+5,0
Bi <sup>3+</sup>	81,0+1,7	91,80+0,17	-175,08+5,9
Ca <sup>2+</sup>	-543,08+0,84	-552,75+0,84	-56,48+0,42
Cd <sup>2+</sup>	-75,3+0,8	-77,66+0,21	-70,91+2,9
Ce <sup>3+</sup>	-700,82+0,54	-675,36+3,0	-209,7+8,8
Ce <sup>4+</sup>	-538,1+1,7	-506,7+2,9	-294,74+12,1
Co <sup>2+</sup>	-56,61+1,9	-53,64+0,38	-110,46+6,3
Co <sup>3+</sup>	94,1+6,7	129,7+5,0	-285,02+28
Cr <sup>2+</sup>	-138,9	-183,3	-41,87
Cr <sup>3+</sup>	-236,0	-223,06	-215,5
Cs <sup>+</sup>	-258,07+0,13	-291,56+0,42	132,2+1,0
Cu <sup>+</sup>	72,80+1,2	50,00+0,21	44,37+4,0
Cu <sup>2+</sup>	66,94+1,0	65,56+0,21	-92,74+3,3
Dy <sup>3+</sup>	-695,4	-660,91+8,4	-233,0+4,6
Er <sup>3+</sup>	-705,8+2,9	-670,93+3,3	-239,7+4,6
Eu <sup>2+</sup>	-515,5	-535,6+8,4	17,5
Eu <sup>3+</sup>	-608,8+4,2	-577,83+4,6	-221,8+6,3
Fe <sup>2+</sup>	-87,1+0,8	-78,91+0,21	-130,87+2,9
Fe <sup>3+</sup>	-46,4+1,0	-4,52+0,25	-308,96+3,3
Ga <sup>3+</sup>	-214,2	-161,9	-330,12
Gd <sup>3+</sup>	-683,88+1,3	-659,40+1,5	-209,9+2,9
H <sup>+</sup>	0,000	0,000	0,000
Hf <sup>4+</sup>	-628,8+1,4	-554,8	-465,7
Hg <sup>2+</sup>	173,47+0,42	164,68+0,63	-25,15+2,5
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	171,75+0,84	153,60+0,63	82,18+3,5
Ho <sup>3+</sup>	-718,4+1,5	-685,89+1,8	-229,3+3,8
In <sup>3+</sup>	-132,55	-98,41+0,28	-252,47
K <sup>+</sup>	-252,25+0,13	-282,53+0,22	100,92+0,42
La <sup>3+</sup>	-707,1+0,6	-682,89+2,1	-220,1+6,7
Li <sup>+</sup>	-278,45+0,21	-292,29+0,46	10,5+1,3
Ln <sup>3+</sup>	-669,4+8,4	-631,4+8,4	-272,0+1,8

некоторых ионов в водном растворе при 298,15 К

Ион	$\Delta_f H^\circ$ , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta_f G^\circ$ , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S^\circ$ , $\frac{\text{Дж}}{(\text{моль} \cdot \text{К})}$
Mg <sup>2+</sup>	-468,06+0,63	-457,31+0,84	-133,9+3,5
Mn <sup>2+</sup>	-220,16+0,63	-231,0+1,3	-62,31+4,6
Nd <sup>3+</sup>	-695,4+1,3	-670,1+1,9	-208,8+4,6
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-132,33+0,29	-79,50+0,33	-114,29+1,5
Na <sup>+</sup>	-240,41+0,13	-262,12+0,19	58,91+0,42
Ni <sup>2+</sup>	-53,1+2,5	-45,6+1,9	-126,0+10,5
Pb <sup>2+</sup>	-0,92+0,92	-24,39+0,21	13,02+3,6
Pr <sup>3+</sup>	-705,0	-678,09+2,9	-212,1+8,4
Pu <sup>3+</sup>	-590,4+6,3	-575,17+7,1	-190,8+12,6
Pu <sup>4+</sup>	-540,6	-476,1+7,5	-421,13
Ra <sup>2+</sup>	-529,7	-556,64	28,9
Rb <sup>+</sup>	-251,04+0,13	-283,55+0,33	120,5+0,8
SbO <sup>+</sup>	-193,7+2,1	-175,64	22,33+7,1
Sm <sup>2+</sup>	-506,71	-517,1+19,7	-25,9
Sm <sup>3+</sup>	-689,5+2,5	-661,8+3,4	-219,2+7,5
Sn <sup>2+</sup>	-10,5	-27,24+0,21	-22,70
Sn <sup>4+</sup>	-2,43	2,5+1,0	-225,9
Sr <sup>2+</sup>	-551,49+0,59	-563,9+1,0	-33,1+2,9
Sc <sup>3+</sup>	-614,5+2,1	-583,88+1,1	-263,6+20,9
Tb <sup>3+</sup>	-695,0+1,5	-664,18+1,6	-225,5+2,5
Th <sup>4+</sup>	-782,4+8,4	-719,57+8,8	-418,4+16,7
TiO <sup>2+</sup>	-690,2+3,3	-632,3+3,8	-191,31+17,2
Tl <sup>+</sup>	-5,52+0,25	-32,43+0,13	126,20+0,63
Tl <sup>3+</sup>	201,3+4,8	214,76+0,50	-176,93+14,2
U <sup>4+</sup>	-589,9+4,8	-527,7+2,8	419,6+16,7
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-1018,4+2,5	-951,6+2,7	-99,2+3,3
V <sup>3+</sup>	-257,7+9,2	-242,7+7,1	-217,39+38,9
VO <sup>2+</sup>	-487,9+2,9	-447,3+5,0	-135,2+19,7
VO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-650,6+5,0	-588,3+5,0	-40,4+23,8
Y <sup>3+</sup>	-526,73	-533,5+10,5	-48,1
Yb <sup>3+</sup>	-723,4+2,9	-688,7+3,9	-267,8+11,3
Zn <sup>2+</sup>	-674,9+2,9	-644,43+3,6	-238,1+6,7
Zr <sup>4+</sup>	-628,8+1,6	-521,7	-509,3

В. П. ВАСИЛЬЕВ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА  
РАСТВОРОВ  
ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Допущено  
Министерством высшего и среднего  
специального образования СССР  
в качестве учебного пособия  
для студентов  
химических специальностей вузов



Москва  
«Высшая школа»  
1982

ББК 24.5  
В19  
УДК 541.135(075)

Рецензенты: кафедра общей и неорганической химии МХТИ им. Д. И. Менделеева (зав. кафедрой проф. А. Ф. Воробьев) и проф. В. В. Пальчевский (Ленинградский государственный университет)

**Васильев В. П.**  
В19 Термодинамические свойства растворов электролитов: Учеб. пособие. — М.: Высш. школа, 1982. — 320 с., ил.

В пер.: 75 к.

В пособии излагаются основные вопросы химической термодинамики растворов электролитов, включая термодинамические свойства веществ и термодинамические характеристики процессов в растворе. Приводится метод парциальных молярных величин и расчет парциальных молярных свойств раствора. Изложены теория Дебая—Хюккеля и ее приложения для расчета стандартных термодинамических характеристик процессов в растворе и свойств веществ. Уделено внимание термодинамике процессов кислотно-основного взаимодействия и образования координационных соединений, влиянию температуры на устойчивость.

*Для студентов химических специальностей вузов.*

В  $\frac{1805000000-395}{001(01)-82}$  46-82

ББК 24.5  
541

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние годы химическая термодинамика развивается очень бурно. Об этом свидетельствуют, в частности, обширные программы регулярно созываемых национальных и международных конференций по калориметрии и термодинамике, издание новых специализированных журналов по термодинамике, термохимии и смежным вопросам, выпуск новых монографий, учебных пособий и фундаментальных термодинамических справочников.

Несмотря на наличие ряда превосходных учебников и монографий по химической термодинамике, все же многие вопросы термодинамики растворов электролитов и термодинамики ряда важнейших процессов в растворе, таких, как реакции координационной химии, кислотно-основного взаимодействия и некоторые другие, остаются рассмотренными лишь в самом общем виде, часто не соответствующем тому большому практическому и научному значению, которое имеют эти вопросы. Настоящее пособие должно в какой-то степени восполнить этот пробел.

В первых двух главах дано сжатое изложение законов термодинамики и основных термодинамических соотношений. Их выбор в известной степени является дискуссионным. В свое время акад. А. Н. Крылов отмечал, что в математике есть разделы, применять которые инженеру приходится ежедневно, есть разделы, требующиеся раз в месяц или раз в год, и есть разделы, применять которые придется один-два раза в жизни. Такая характеристика разделов науки в большей или меньшей степени относится не только к математике. В этой связи можно сказать, что в гл. II в качестве основных приведены термодинамические соотношения, требующиеся, в большинстве своем, повседневно, хотя, конечно, такой подход несколько субъективен. Последующие главы посвящены рассмотрению парциальных молярных свойств растворов, их расчету, выяснению физического смысла

отдельных величин и определению стандартных термодинамических характеристик веществ, включая ионы в растворе. В заключительных главах излагается материал о термодинамических характеристиках реакций образования координационных соединений и кислотно-основного взаимодействия.

Автор благодарит рецензентов книги коллектив кафедры неорганической химии Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева (зав кафедрой проф. А. Ф. Воробьев) и проф. В. В. Пальчевского (Ленинградский государственный университет).

Весьма признателен автор зав. редакцией литературы по химии С. Ф. Кондрашковой и редактору книги В. Н. Бораненковой за помощь в работе.

Все критические замечания будут приняты с благодарностью.

*Автор*

# ГЛАВА I

## ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Основу термодинамики составляют ее начала, или законы. Первый и второй законы термодинамики были сформулированы в середине XIX в., в начале XX в. к ним добавился третий закон и позднее — нулевой закон термодинамики.

### 1. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Первое начало термодинамики представляет собой частный случай закона сохранения энергии. Оно содержит также очень важное утверждение о взаимной превращаемости различных видов энергии. Известно несколько формулировок первого начала.

Если в системе совершен круговой процесс, в течение которого затрачена теплота в количестве  $Q$ :

$$Q = \oint \delta Q \quad (1.1)$$

и получена работа  $W$ :

$$W = \oint \delta W, \quad (1.2)$$

то отношение

$$\oint \delta Q / \oint \delta W = 1 \quad (1.3)$$

останется постоянным и независимым от природы системы и характера процесса. Через  $\delta$  принято обозначать бесконечно малое изменение свойства, не являющегося функцией состояния.

Так как и теплоту, и работу можно выразить в одних и тех же единицах, например в джоулях, вместо (1.3) имеем

$$\oint \delta Q = \oint \delta W. \quad (1.4)$$

В общем случае  $Q \neq 0$  и, следовательно,

$$\oint \delta Q \neq 0, \quad (1.5)$$

а также

$$\oint \delta W \neq 0, \quad (1.6)$$

т. е. величины  $\delta Q$  и  $\delta W$  не являются *полными дифференциалами*.

Вопрос о том, представляет ли собой та или иная величина полный дифференциал, имеет большое значение в термодинамике, поскольку функции состояния обладают свойствами полного дифференциала. Одно из свойств полного дифференциала было использовано, в частности, при обсуждении соотношений (I.5) и (I.6). Соответствующая теорема утверждает, что интеграл от полного дифференциала при интегрировании по замкнутому контуру равен нулю. Справедлива и обратная теорема — если круговой интеграл равен нулю, то подынтегральная величина является полным дифференциалом. Вполне понятно отсюда, что если круговой интеграл нулю не равен, то подынтегральная функция полным дифференциалом не является.

Уравнение (I.4) можно записать в следующем виде:

$$\oint \delta Q - \oint \delta W = 0 \quad (I.7)$$

или

$$\oint (\delta Q - \delta W) = 0. \quad (I.8)$$

Так как круговой интеграл равен нулю, подынтегральная функция является полным дифференциалом.

Обозначим ее через  $dU$

$$\delta Q - \delta W = dU. \quad (I.9)$$

Следовательно:

$$\oint dU = 0. \quad (I.10)$$

Стало быть, существует функция состояния  $U$ ; ее называют *внутренней энергией*.

Уравнение (I.9) обычно записывают как

$$\delta Q = dU + \delta W. \quad (I.11)$$

Выражение (I.11) является *математической формулировкой первого начала термодинамики*.

С уравнением (I.11) можно связать еще одну известную формулировку первого начала: *нельзя построить perpetuum mobile (вещный двигатель) первого рода*, т. е. машину, которая бы все время работала, черпая энергию из «ничего».

Элементарная работа  $\delta W$  в общем случае складывается из работы против сил внешнего давления  $pdV$  и так называемой полезной работы  $\delta W'$ , направленной

против электрических и других сил, действующих на систему. Последнюю величину, в соответствии с определением работы, можно представить в виде произведения обобщенной силы  $X$  на обобщенный путь  $da$ , т. е.

$$\delta W' = Xda. \quad (I.12)$$

Тогда уравнение (I.11) запишется в виде

$$\delta Q = dU + pdV + Xda. \quad (I.13)$$

Уравнение (I.13) можно рассматривать как принадлежащее к числу известных в математике *дифференциальных уравнений Пфаффа*:

$$\delta E = Xdx + Ydy + Zdz + \dots \quad (I.14)$$

Однако не любое дифференциальное уравнение Пфаффа является полным дифференциалом.

По теореме Коши, если порядок последовательного дифференцирования  $E$  по переменным  $x, y, \dots$  безразличен, то  $\delta E$  является полным дифференциалом, если же порядок дифференцирования имеет значение, то выражение (I.14) не обладает свойствами полного дифференциала.

Если термодинамическое свойство  $z$  определяется свойствами  $x$  и  $y$ , бесконечно малое изменение этого свойства является полным дифференциалом:

$$dz = Mdx + Ndy, \quad (I.15)$$

где  $M$  и  $N$  — функции  $x$  и  $y$  являются полными дифференциалами.

Легко показать, что для полного дифференциала

$$(\partial M / \partial y)_x = (\partial N / \partial x)_y. \quad (I.16)$$

Действительно, если  $z = f(x, y)$  и  $dz$  — полный дифференциал, то

$$dz = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy. \quad (I.17)$$

Сравнение с (I.15) показывает, что

$$M = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \quad \text{и} \quad N = \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x. \quad (I.18)$$

Дифференцируем (I.18) еще раз:

$$\left( \frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}; \quad \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}. \quad (I.19)$$

Поскольку в случае полного дифференциала порядок дифференцирования значения не имеет, правые части этих уравнений будут равны и приравнивание левых частей дает (I.16). Уравнение (I.16) иногда называют правилом приравнивания накрест взятых производных.

Если  $z$  постоянно, то  $dz=0$  и из (I.17) получаем

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y (\partial x)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x (\partial y)_z. \quad (I.20)$$

Так как  $z=\text{const}$ , то  $dx$  и  $dy$  из (I.17) заменены на  $(\partial x)_z$  и  $(\partial y)_z$ . Поделим (I.20) на  $(\partial y)_z$ :

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \quad (I.21)$$

и умножим (I.21) на  $(\partial y/\partial z)_x$ :

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x.$$

Последнее слагаемое правой части, очевидно, равно единице, поэтому окончательно будем иметь

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1. \quad (I.22)$$

Вернемся теперь к рассмотрению уравнения (I.13). Если на систему не действуют никакие другие силы, кроме внешнего давления, то  $X=0$  и из уравнения (I.13) получаем

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (I.23)$$

При  $p=\text{const}$   $pdV=d(pV)$  правую часть уравнения (I.23) можно переписать:

$$dU + pdV = dU + d(pV) = d(U + pV). \quad (I.24)$$

Так как  $p$  и  $V$  — параметры состояния, а  $U$  — функция состояния, то и сумма  $U + pV$  является тоже функцией состояния. Ее называют *энтальпией* и обозначают буквой  $H$ :

$$H = U + pV. \quad (I.25)$$

Иногда  $H$  называют *тепловой функцией Гиббса*; в старой литературе она была известна так же, как *теплосодержание*. Последний термин является устаревшим и в настоящее время в химической термодинамике почти не употребляется. Поскольку энтальпия является функцией

состояния, изменение энтальпии не зависит от пути процесса, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы. Следовательно, тепловой эффект при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 при постоянном давлении будет равен

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (I.26)$$

т. е. теплота, поглощаемая при постоянном давлении, равна приросту энтальпии и не зависит от пути процесса.

При  $V = \text{const}$   $pdV = 0$  и в правой части уравнения (I.23) остается только полный дифференциал  $dU$ . Следовательно, и левая часть уравнения при этом условии ( $V = \text{const}$ ) становится полным дифференциалом. Тогда тепловой эффект при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 при постоянном объеме будет равен

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U, \quad (I.27)$$

т. е. теплота, поглощаемая при постоянном объеме, равна приросту внутренней энергии и не зависит от пути процесса.

Связь между величинами  $Q_p$  и  $Q_V$  можно установить при сравнении (I.26) и (I.27):

$$Q_p = Q_V + p\Delta V. \quad (I.28)$$

В термодинамике часто используют частные производные, которые имеют вполне определенный физический смысл и численное значение, хотя численное значение самих функций может быть неизвестно.

Например,

$$\frac{\delta Q_p}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p, \quad (I.29)$$

где  $C_p$  — теплоемкость системы при постоянном давлении. А также

$$\frac{\delta Q_V}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V, \quad (I.30)$$

где  $C_V$  — теплоемкость системы при постоянном объеме.

Для идеальных газов связь  $C_p$  и  $C_V$  передается соотношением

$$C_p = C_V + R, \quad (I.31)$$

где  $R$  — молярная универсальная газовая постоянная.

Термин «теплоемкость», оставшийся от теории теплового рода, неоднократно подвергался критике, так как он вызывает неверное представление о теплоте как о чем-то, содержащемся в теле, в то время как теплота в действительности является формой передачи энергии.

## 2. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Первое начало термодинамики ничего не говорит о направлении процессов. С точки зрения первого начала вероятными являются любые процессы, в которых энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего.

Направление процессов и степень протекания определяются на основе второго начала термодинамики. Сущность его выражается различными формулировками.

Клаузиус формулировал содержание второго начала термодинамики как утверждение о том, что *теплота не может переходить от холодного тела к теплему сама собой, даровым процессом.*

Содержание второго начала, по Оствальду, заключается в *невозможности построить вечный двигатель (perpetuum mobile)* второго рода. Вечный двигатель второго рода способен превращать в работу всю теплоту теплового источника.

В качестве математической формулировки второго начала можно привести следующую: *элемент теплоты при равновесном процессе, деленный на абсолютную температуру тела, т. е. величина  $\delta Q/T$ , является полным дифференциалом.*

В соответствии со свойствами полного дифференциала следует, что в круговом обратимом процессе

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = 0. \quad (I.32)$$

Значит, существует такая функция состояния, полный дифференциал которой равен подынтегральному выражению. Эту функцию по предложению Клаузиуса *назвали энтропией и стали обозначать буквой S.*

Энтропией называется такая функция состояния, дифференциал которой равен элементу теплоты, подведенному обратимо, деленному на абсолютную температуру системы в момент подведения этого элемента теплоты:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}. \quad (I.33)$$

Поглощенная системой теплота в необратимом процессе будет меньше, чем в обратимом:

$$Q_{\text{обр}} > Q_{\text{необр}}, \quad (1.34)$$

так как  $W_{\text{обр}} > W_{\text{необр}}$ , а  $\Delta U_{\text{обр}} = \Delta U_{\text{необр}}$ .

И если для обратимого процесса справедливо уравнение (1.32), то для необратимого с учетом (1.34) получаем

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T} < 0. \quad (1.35)$$

Для необратимого процесса вместо (1.33) имеем

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T}. \quad (1.36)$$

Для изолированной системы  $\delta Q = 0$  и, следовательно,

$$dS > 0 \text{ и } \Delta S > 0. \quad (1.37)$$

Таким образом, всякий самопроизвольный процесс в изолированной системе характеризуется возрастанием энтропии. В отличие от первого начала термодинамики, имеющего абсолютный характер, второе начало термодинамики — закон вероятностный. Поэтому увеличение энтропии является лишь наиболее вероятным путем развития процесса.

Однако в рамках собственно термодинамики понятие энтропии остается довольно абстрактной функцией и само ее введение в термодинамику может произвести впечатление лишь искусственного математического приема.

Конкретное содержание понятию энтропии дает статистическое рассмотрение второго начала. Больцман показал, что *энтропия системы пропорциональна логарифму термодинамической вероятности ее состояния* ( $\Omega$ ):

$$S = k \ln \Omega. \quad (1.38)$$

где  $k$  в случае идеального газа — постоянная Больцмана. В отличие от математической вероятности термодинамическая вероятность выражается целым положительным числом.

Любое тело или систему тел можно рассматривать с точки зрения макросостояния и с точки зрения микросостояния. Макросостояние системы характеризуется с помощью величин, доступных прямому наблюдению и изучению, таких, как температура, давление, концентра-

ция и т. д. Микросостояние описывается координатами и импульсами каждой молекулы, т. е. тело рассматривается как система отдельных молекул. Одно и то же макросостояние системы может быть реализовано рядом микросостояний, т. е. каждому макросостоянию отвечает совокупность большого числа микросостояний, совместимых с ним. Число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию, и называют термодинамической вероятностью данного макросостояния. В связи с этим энтропия приобретает вполне реальный физический смысл: это мера вероятности термодинамического состояния тел и систем. Соответствующие расчеты и опыт показывают, что наиболее вероятным является равномерное распределение молекул, т. е. наиболее беспорядочное распределение. Отсюда и понятие об энтропии как о мере беспорядка в системе.

Так как энтропия является функцией состояния, ее изменение не зависит от пути процесса и, в частности, не зависит от того, обратимым или необратимым был процесс.

В 1865 г. Клаузиус, основываясь на необратимости природных процессов и считая Вселенную изолированной системой, пришел к выводу о тепловой смерти Вселенной. Несостоятельность «концепции тепловой смерти» была впервые вскрыта Энгельсом, который показал ее научную необоснованность прежде всего потому, что Вселенную нельзя считать изолированной системой. Во Вселенной возможны самопроизвольные процессы, протекающие как с увеличением, так и с уменьшением энтропии.

Связь энтропии с другими термодинамическими параметрами можно установить, основываясь на свойствах полного дифференциала, поскольку энтропия как функция состояния является полным дифференциалом и обладает всеми его свойствами. В случае зависимости, например,  $f(T, p, S) = 0$  будем иметь

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -1. \quad (I.39)$$

Чтобы получить зависимость энтропии от давления, продифференцируем (I.25) и учтем (I.23); а затем (I.33):

$$dH = dU + pdV + Vdp = \delta Q + Vdp = TdS + Vdp. \quad (I.40)$$

Применим к (I.40) соотношение (I.16):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p. \quad (I.41)$$

При сочетании (I.39) и (I.41) находим

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -1$$

и окончательно

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (I.42)$$

Зависимость энтропии от температуры можно найти на основании уравнений (I.29) и (I.33). Сочетание их дает

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \frac{TdS}{dT}, \quad (I.43)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}. \quad (I.44)$$

Если рассматривать энтропию, например, как функцию  $p$  и  $T$ , т. е. считать, что  $S=f(p,T)$ , то ее дифференциал будет равен

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT. \quad (I.45)$$

Подставляя сюда (I.42) и (I.44), получим

$$dS = \left(\frac{C_p}{T}\right) dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp. \quad (I.46)$$

Уравнение (I.46) играет большую роль в термодинамике фазовых переходов.

При равновесии любой возможный бесконечно малый процесс обратим, т. е. протекает без изменения общей энтропии системы и, следовательно,

$$dS = 0. \quad (I.47)$$

Это важнейший критерий равновесия для изолированных систем. Однако для решения многих задач он является слишком общим. Известно, например, что многие химические реакции самопроизвольно протекают с уменьшением энтропии. Противоречия второму началу здесь нет,

так как оно постулирует суммарное увеличение энтропии всех систем, принимающих участие в процессе. В данном случае необходимо учесть изменение энтропии в окружающей среде. Однако такой учет не всегда бывает достаточно легко сделать.

В термодинамических расчетах обычно используют различные термодинамические функции, которые хотя и не обладают фундаментальностью энтропии, но очень удобны при изучении конкретных вопросов и отдельных систем. Большую ценность в этом отношении имеют термодинамические потенциалы.

### 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Уравнение второго начала термодинамики можно представить в виде

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (I.48)$$

где знак больше относится к необратимым процессам, а знак равенства — к процессам обратимым.

Сочетая (I.48) с уравнением первого начала (I.13), получаем

$$TdS \geq dU_1 + pdV + Xda \quad (I.49)$$

или, выражая полезную работу  $Xda$  через  $\delta W'$ ,

$$\delta W' \leq TdS - dU_1 - pdV. \quad (I.50)$$

Уравнение (I.50) показывает, что существуют функции, убыль которых в обратимом процессе при постоянстве определенной пары термодинамических параметров равна максимальной полезной работе. Эти функции называют *термодинамическими потенциалами*. В зависимости от того, постоянство каких двух термодинамических параметров фиксируется при проведении процесса, различают четыре термодинамических потенциала.

Если проводить процесс в изотермических условиях при постоянном объеме ( $T, V = \text{const}$ ), то уравнение (I.50) для необратимого процесса переходит в

$$\delta W'_{\text{необр}} < TdS - dU, \quad (I.51)$$

а для обратимого — в

$$\delta W'_{\text{обр}} = TdS - dU. \quad (I.52)$$

Сравнение (I.51) и (I.52) показывает, что полезная работа максимальна при обратимом изотермическом процессе.

При  $T = \text{const}$ , очевидно,  $TdS = d(TS)$  и, следовательно,

$$TdS - dU = d(TS - U) = -d(U - TS). \quad (I.53)$$

Но  $U$  и  $S$  — функции состояния, следовательно, и  $(U - TS)$  также является функцией состояния. Обозначим

$$F = U - TS, \quad (I.54)$$

где  $F$  — свободная энергия Гельмгольца, или изохорно-изотермический потенциал, или изохорный потенциал. Объединив уравнения (I.52), (I.53) и (I.54), получаем

$$\delta W'_{\text{обр}} = -d(U - TS) = -dF, \quad (I.55)$$

т. е. в обратимом изохорно-изотермическом процессе максимальная полезная работа равна убыли свободной энергии.

Так как самопроизвольные процессы возможны лишь в том случае, если система совершает или может совершить полезную работу, т. е.

$$\delta W' > 0, \quad (I.56)$$

то в соответствии с (I.55) в таких процессах

$$dF < 0. \quad (I.57)$$

В состоянии равновесия, очевидно,

$$\delta W' = 0; \quad dF_{V, T} = 0. \quad (I.58)$$

Таким образом, изохорно-изотермический потенциал является критерием равновесия и самопроизвольности процессов при постоянстве  $T$  и  $V$ . Самопроизвольными при этих условиях будут лишь такие процессы, при протекании которых происходит уменьшение свободной энергии и в состоянии равновесия свободная энергия минимальна.

Если проводить обратимый процесс в изотермических условиях при постоянном давлении ( $T, p = \text{const}$ ), то уравнение (I.50) записывается как

$$\delta W'_{\text{обр}} = TdS - dU - pdV. \quad (I.59)$$

При  $T = \text{const}$ , очевидно,  $TdS = d(TS)$  и если  $p = \text{const}$ ,

то  $pdV = d(pV)$ . С учетом этих соотношений правая часть уравнения (I.59) при  $T, p = \text{const}$  переходит в

$$\begin{aligned} TdS - dU - pdV &= d(TS) - dU - d(pV) = \\ &= d(TS - U - pV) = -d(U + pV - TS). \end{aligned} \quad (\text{I.60})$$

Свойства  $U, p, V, Ts$  — функции состояния, а следовательно, и  $(U + pV - TS)$  также является функцией состояния. Эту функцию ввел Гиббс. Обозначим

$$G = U + pV - TS, \quad (\text{I.61})$$

где  $G$  — изобарно-изотермический потенциал, или изобарный потенциал, или свободная энергия Гиббса, или энергия Гиббса.

Учитывая соотношение (I.25), можно записать

$$G = H - TS. \quad (\text{I.62})$$

Подставим эти соотношения в уравнение (I.59)

$$\delta W'_{\text{обр}} = d(TS - U - pV) = -d(U + pV - TS) = -dG, \quad (\text{I.63})$$

или

$$\Delta W'_{\text{обр}} = -\Delta G.$$

При  $T, p = \text{const}$  максимальная полезная работа равна убыли изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса).

Изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса) при этих условиях также является критерием самопроизвольности и равновесия процессов. Действительно, сравнение (I.56) и (I.63) показывает, что в самопроизвольных процессах

$$dG < 0, \quad (\text{I.64})$$

а из сопоставления (I.58) и (I.63) видно, что в состоянии равновесия

$$dG_{p, T} = 0, \quad (\text{I.65})$$

т. е., если в процессе происходит уменьшение энергии Гиббса, процесс является самопроизвольным и в состоянии равновесия  $G$  минимально.

В соответствии с (I.62)

$$H = G + TS \quad (\text{I.66})$$

энтальпию можно рассматривать как сумму свободной энергии  $G$  (энергии Гиббса) и связанной энергии  $TS$ .

Дифференцирование (I.61) дает

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT. \quad (I.67)$$

При  $p, T = \text{const}$  получаем

$$dG = dU + pdV - TdS = dH - TdS \quad (I.68)$$

или для конечных приращений

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (I.69)$$

Подставляем в (I.67) уравнение (I.49) для обратимых процессов и после упрощений приходим к соотношению

$$dG = Vdp - SdT - Xda. \quad (I.70)$$

Учитывая, что  $G = f(T, p, a)$ , можно записать

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, a} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, a} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial a}\right)_{T, p} da. \quad (I.71)$$

Сравнение (I.70) и (I.71) позволяет получить производные энергии Гиббса

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \quad (I.72)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V. \quad (I.73)$$

Обратимый процесс можно проводить также в условиях постоянства  $S, V$  или  $S, p$ . При  $S, V = \text{const}$  из (I.50) для обратимого процесса получаем

$$\delta W' = -dU. \quad (I.74)$$

*Внутренняя энергия является изохорно-изоэнтروпийным потенциалом.*

Из (I.50) при  $S, p = \text{const}$  для обратимого процесса следует

$$\delta W' = -dU - pdV = -d(U + pV) = -dH. \quad (I.75)$$

*Энтальпия представляет собой изобарно-изоэнтропийный потенциал.*

Внутренняя энергия и энтальпия как термодинамические потенциалы в расчетах практически не используются, так как они характеризуют направление процесса при постоянстве  $S, V$  или  $S, p$ , что может представить интерес лишь в некоторых специальных случаях. При постоянных  $p$  и  $T$  величина  $H$  не является термодина-

мическим потенциалом, она в этих условиях характеризует полную энергию и в расчетах применяется широко.

Наибольшее значение как термодинамические потенциалы имеют функции  $F$  и  $G$  и особенно последняя, которая характеризует направление процесса при постоянных  $T$  и  $p$ .

Если в системе происходит химическая реакция или фазовое превращение, термодинамические характеристики (внутренняя энергия, энтропия и т. д.) могут изменяться за счет изменения числа молей. Таким образом, в уравнениях химической термодинамики появляется новая переменная  $n$  — число молей. Это приводит к тому, что в уравнении (I.49) появляются новые слагаемые  $f(n_1)$ ,  $f(n_2)$  и т. д.:

$$dU = TdS - pdV - Xda + f(n_1) + f(n_2) + \dots \quad (\text{I.76})$$

Следовательно,  $U = f(S, V, a, n_1, n_2, \dots)$ . Откуда

$$\begin{aligned} dU = & \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, a, n_i} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, a, n_i} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_{S, V, n_i} da + \\ & + \left( \frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{S, V, a, n_2, \dots} dn_1 + \left( \frac{\partial U}{\partial n_2} \right)_{S, V, a, n_1, \dots} dn_2 + \dots \quad (\text{I.77}) \end{aligned}$$

При сравнении (I.76) и (I.77) получаем

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, a, n_1, n_2, \dots} = T; \quad (\text{I.78})$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, a, n_1, n_2, \dots} = -p; \quad (\text{I.79})$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{S, V, a, n_2, \dots} dn_1 = f(n_1). \quad (\text{I.80})$$

Обозначим

$$\left( \frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{S, V, a, n_2, \dots} = \mu_1. \quad (\text{I.81})$$

Тогда вместо (I.80) будем иметь

$$f(n_1) = \mu_1 dn_1, \quad (\text{I.82})$$

$\mu$  называют химическим потенциалом.

Химический потенциал показывает, как меняется внутренняя энергия системы при изменении числа молей одного компонента на единицу при условии, что энтро-

пия, объем и число молей остальных компонентов остаются постоянными.

С учетом (I.82) уравнение (I.76) принимает вид

$$dU = TdS - pdV - Xda + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \quad (I.83)$$

Однако условия постоянства  $S$  и  $V$  практически неудобны. Удобнее выразить химический потенциал при условии  $T, V = \text{const}$  или  $T, p = \text{const}$ .

Продифференцируем (I.54) и учтем (I.83):

$$dF = -SdT - pdV - Xda + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \quad (I.84)$$

Следовательно,  $F = f(T, V, a, n_1, n_2, \dots)$ . Дифференциал этой функции равен

$$\begin{aligned} dF = & \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, a, n_i} dT + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, a, n_i} dV + \\ & + \left( \frac{\partial F}{\partial a} \right)_{T, V, n_i} da + \left( \frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{T, V, a, n_2, \dots} dn_1 + \\ & + \left( \frac{\partial F}{\partial n_2} \right)_{T, V, a, n_i} dn_2 + \dots \end{aligned} \quad (I.85)$$

При сравнении (I.84) и (I.85), в частности, получаем

$$\left( \frac{dF}{dn_1} \right)_{T, V, a, n_2, \dots} = \mu_1 \quad (I.86)$$

или в более общем виде:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, a, n_j} = \mu_i. \quad (I.87)$$

Следовательно, химический потенциал выражает изменение свободной энергии с изменением числа молей при  $T, V, a, n_j = \text{const}$ , т. е. при условии, когда число молей всех остальных компонентов, кроме  $i$ -того, остается постоянным.

Можно получить также выражение для химического потенциала при  $p, T = \text{const}$ . При подстановке соотношения (I.83) в уравнение (I.67) и небольшого упрощения получаем

$$dG = -SdT + Vdp - Xda + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \quad (I.88)$$

или

$$G = f(T, p, a, n_1, n_2, \dots). \quad (I.89)$$

Найдем дифференциал последней функции:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, a, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, a, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial a}\right)_{T, p, n_i} da + \\ + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, p, a, n_2, \dots} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, p, a, n_1, \dots} dn_2 + \dots \quad (I.90)$$

Сравнение (I.88) и (I.90) показывает, что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, p, a, n_2, \dots} = \mu_1 \quad (I.91)$$

и для  $i$ -того компонента

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, a, n_j} = \mu_i. \quad (I.92)$$

Объединяя выражения (I.81) и (I.87) уравнение (I.92) можно записать

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, a, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, V, a, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, a, n_j} \quad (I.93)$$

Соотношение (I.93) показывает, что химический потенциал является мерой изменения внутренней энергии с числом молей при  $V, S = \text{const}$ , мерой изменения свободной энергии с числом молей при  $T, V = \text{const}$ , мерой изменения энергии Гиббса при  $T, p = \text{const}$  и мерой изменения энтальпии при  $p, S = \text{const}$  (легко показать, что  $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, p, a, n_j} = \mu_i$ ).

подавляющее большинство химических реакций проводится при условиях  $T, p = \text{const}$ . Проинтегрируем для этих условий уравнение (I.93) в случае чистого вещества:

$$\int_0^n \mu dn = \int_0^G dG; \quad (I.94)$$

$$\mu = G/n. \quad (I.95)$$

Химический потенциал 1 моля чистого вещества равен энергии Гиббса всей массы вещества, поделенной на число молей, т. е. энергии Гиббса 1 моля вещества при постоянных  $T$  и  $p$ . Подобная формулировка не останется

справедливой, если рассматривать внутреннюю или свободную энергию, так как при интегрировании необходим учет постоянства других параметров (не  $T$ ,  $p = \text{const}$ , а, например,  $T$ ,  $V = \text{const}$ ).

Выражение для химического потенциала идеального газа можно получить следующим образом. В соответствии с уравнением Менделеева — Клапейрона:

$$V = nRT/p, \quad (1.96)$$

где  $n$  — число молей идеального газа.

С учетом (1.73) получаем

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V = n \frac{RT}{p}. \quad (1.97)$$

При интегрировании (1.97) от  $p^0$  (стандартное состояние, нормальное давление) до  $p$  получаем

$$G = G_n^0 + nRT \ln \frac{p}{p^0}, \quad (1.98)$$

где  $G_n^0$  — стандартная энергия Гиббса (энергия Гиббса в стандартном состоянии при стандартном давлении  $p^0$ )  $n$  молей газа ( $G_n^0 = nG^0$ , если  $G^0$  — стандартная энергия Гиббса 1 моля газа).

Под знаком логарифма в (1.98) находится отношение двух величин, выраженных в одних и тех же единицах, — отношение давления  $p$  к давлению в стандартном состоянии  $p^0$ , т. е. безразмерная величина. Назовем ее безразмерным давлением:

$$\tilde{p} = p/p^0 \quad (1.99)$$

и перепишем уравнение (1.98):

$$G = G_n^0 + nRT \ln \tilde{p}. \quad (1.100)$$

Или, учитывая (1.95):

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \tilde{p}. \quad (1.101)$$

Введение в термодинамику безразмерных давлений имеет ряд достоинств. Одно из них связано с тем, что обязательный переход на систему СИ исключает применение атмосферы как единицы измерения для каких-либо расчетов. Это ставит проблему использования того громадного фонда термодинамических данных, который получен с применением атмосферы как единицы измерения. Пересчет с использованием коэффициента  $1 \text{ атм} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$  связан с оче-

видными неудобствами и вряд ли целесообразен. Применение безразмерного давления позволяет сохранить имеющийся фонд термодинамических данных без каких-либо пересчетов, так как численные значения величин, выраженных через безразмерные давления и через атмосферы, будут одни и те же.

Из уравнения (I.96) следует, что

$$p = nRT/V = RTC \quad (I.102)$$

и для стандартного давления  $p^0$  аналогично

$$p^0 = nRT/V = C^0 RT. \quad (I.103)$$

Здесь

$$C = n/V, \quad (I.104)$$

т. е. характеризует число молей вещества в единице объема. Если  $V$  выражено в литрах, то  $C$  — в моль/л. При подстановке (I.102) и (I.103) в (I.98) получаем

$$G = G_n^0 + nRT \frac{C}{C^0}. \quad (I.105)$$

Под знаком логарифма находится отношение двух концентраций, имеющих одинаковую размерность (моль/л) и, следовательно, величину безразмерную. Это безразмерная концентрация  $\tilde{C}$ :

$$\tilde{C} = C/C^0. \quad (I.106)$$

Если стандартная концентрация  $C^0 = 1$  моль/л, безразмерная концентрация  $\tilde{C}$  численно совпадает с молярностью. Сочетание (I.105) и (I.106) дает

$$G = G_n^0 + nRT \ln \tilde{C}. \quad (I.107)$$

Из сравнения (I.107) и (I.95) определяем

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \tilde{C}. \quad (I.108)$$

Применение уравнения состояния реальной газовой системы позволяет получить, по крайней мере в принципе, выражение для химического потенциала реальной системы. Однако этот в теоретическом отношении безупречный метод трудно использовать в практике потому, что уравнения состояния реальных газов или очень сложны, или вообще неизвестны.

Льюис предложил ввести функцию  $f$ , названную им

фугитивностью (fugacity) или летучестью\*, рассматривая ее как исправленное давление, и постулировал:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \tilde{f}. \quad (I.109)$$

Изменение химического потенциала в изотермическом процессе от состояния с  $\tilde{f}_1$  до состояния с  $\tilde{f}_2$  равно

$$\mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{\tilde{f}_2}{\tilde{f}_1}. \quad (I.110)$$

Дополнительно к уравнению (I.109) было принято, что с приближением реального газа к идеальному  $\tilde{f}$  приближается к  $\tilde{p}$  и, следовательно,

$$\lim_{p \rightarrow 0} (\tilde{f}/\tilde{p}) = 1. \quad (I.111)$$

Таким образом, в пределе относительная фугитивность реального газа совпадает с относительным давлением, а относительная фугитивность идеального газа равна его относительному давлению. По определению, фугитивность имеет размерность давления.

Началом отсчета фугитивности реального газа является некоторое стандартное состояние. В качестве стандартного состояния газа при каждой температуре принимается гипотетическое состояние, в котором  $p=f=1$ . Свойства вещества в стандартном состоянии отмечаются верхним индексом «0» у соответствующего символа, например фугитивность в стандартном состоянии обозначается как  $f^0$ .

Отношение фугитивности в данном и стандартном состояниях при одинаковой температуре называют относительной фугитивностью

$$\mu - \mu^0 = RT \ln f/f^0 = RT \ln \tilde{f}. \quad (I.112)$$

Отношение фугитивности к давлению, характеризующее степень отклонения газов от идеального состояния, называют коэффициентом фугитивности или коэффициентом активности:

$$f/p = \gamma, \quad (I.113)$$

---

\* В последней сводке ИЮПАК по терминологии в химической термодинамике термин «летучесть» отнесен к числу нерекомендуемых.

#### 4. ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ (ТЕПЛОВАЯ ТЕОРЕМА НЕРНСТА)

Дифференциальные уравнения термодинамики, основанные на первом и втором началах, дают лишь изменения термодинамических свойств в процессе. Константы, появляющиеся при интегрировании этих уравнений, могут быть найдены, например, путем экспериментального изучения равновесий. Однако этот путь не является общим. Кроме того, особый интерес представляет нахождение способов расчета равновесия на основании только термических данных.

При  $T=0$  из уравнения (I.69) следует

$$\Delta G_0 = \Delta H_0. \quad (\text{I.114})$$

Нернст показал, что вблизи абсолютного нуля кривые  $\Delta G=f(T)$  и  $\Delta H=f(T)$  соприкасаются и имеют общую касательную, параллельную оси абсцисс. Это высказывание составляет тепловую теорему Нернста. В соответствии с этим положением, очевидно:

$$\lim \left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_{T \rightarrow 0} = \lim \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{T \rightarrow 0} = 0.$$

Следовательно, при абсолютном нуле

$$\begin{aligned} \lim \left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_{T \rightarrow 0} &= \lim_{T \rightarrow 0} \Delta C_p = 0 \quad \text{и} \quad \Delta C_p = 0; \\ \lim \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{T \rightarrow 0} &= \lim (-\Delta S)_{T \rightarrow 0} = 0 \quad \text{и} \quad \Delta S_0 = 0. \end{aligned} \quad (\text{I.115})$$

В конденсированных системах реакции при абсолютном нуле происходят без изменения энтропии и теплоемкости. Далее Нернст пришел к выводу, что не только  $\Delta C_p = 0$ , но любое кристаллическое тело с правильной структурой при абсолютном нуле имеет  $C_0 = 0$ .

Планк существенно расширил формулировку Нернста, предположив, что при абсолютном нуле не только  $\Delta S_0 = 0$ , но и для каждого тела в отдельности

$$S_0 = 0, \quad (\text{I.116})$$

т. е. для каждого тела при абсолютном нуле температуры энтропия равна нулю. Строго говоря, постулат Планка справедлив только для так называемых идеальных твердых тел, у которых при абсолютном нуле тем-

пературы термодинамическая вероятность равна 1, и энтропия которых в соответствии с (I.38) равна нулю. Однако энтропия и у реальных кристаллов при абсолютном нуле невелика. Существенные отклонения от (I.116) наблюдаются в случае, например, твердых растворов, переохлажденных жидкостей и т. д.

Формула Планка позволяет вычислить абсолютное значение энтропии. По определению (I.33) при  $p = \text{const}$

$$dS = \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{C_p dT}{T}. \quad (\text{I.117})$$

Интегрирование (I.117) от 0 до  $T$  дает

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT, \quad (\text{I.118})$$

где  $S_0$  — нулевая энтропия.

У кристаллических тел с правильной структурой она равна нулю согласно постулату Планка.

Тогда

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (\text{I.119})$$

Уравнение (I.119) лежит в основе экспериментального определения энтропии по данным о теплоемкости. При его интегрировании в широком интервале температур учитывается изменение энтропии при фазовых переходах, равное энтальпии фазового перехода, поделенной на температуру перехода. Интегрирование (I.119) дает

$$S_T = \int_0^{T_{\text{модиф}}} \frac{(C_p)_1}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{модиф}}}{T_{\text{модиф}}} + \int_{T_{\text{модиф}}}^{T_{\text{пл}}} \frac{(C_p)_2}{T} dT + \\ + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_p^{\text{ж}}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_p^{\text{г}}}{T} dT. \quad (\text{I.120})$$

Первое слагаемое правой части уравнения (I.120) равно энтропии твердого вещества при температуре

$T_{\text{модиф}}$ , равной температуре перехода вещества из одной кристаллической модификации в другую, а второе слагаемое дает изменение энтропии при этом переходе. При наличии нескольких твердых модификаций число слагаемых соответственно увеличивается. Если изменений кристаллической модификации не происходит (вещество имеет лишь одну модификацию), второе слагаемое вкладывает в энтропию не дает. В этих случаях первое и третье слагаемые объединяют и интегрирование производят в пределах от  $T=0$  до  $T=T_{\text{пл}}$ . Следующее слагаемое характеризует увеличение энтропии вещества при нагревании до температуры плавления  $T_{\text{пл}}$ , затем энтропию плавления и т. д.

Так как экспериментальные измерения теплоемкости принципиально не могут быть выполнены при абсолютном нуле, в первом слагаемом необходимо выделить часть, обусловленную приращением энтропии при переходе от нуля к наименьшей температуре  $T$ , при которой известны экспериментальные значения теплоемкости. Конечно, чем ближе температура  $T$  к абсолютному нулю, тем точнее будет определена энтропия вещества при прочих равных условиях.

Расчет этой величины может быть выполнен различными графическими или аналитическими методами. Часто применяют, например, закон куба температур, полагая в соответствии с известной формулой Дебая, что вблизи абсолютного нуля в неширокой области температур теплоемкость пропорциональна кубу абсолютной температуры:

$$C_V = C_P = aT^3. \quad (\text{I.121})$$

Тогда

$$S_T = \int_0^{T_H} \frac{C_P}{T} dT \simeq \int_0^{T_H} \frac{aT^3}{T} dT \simeq \frac{(C_P)_{T_H}}{3}. \quad (\text{I.122})$$

Возможны и другие способы экстраполяции. Тепловую теорему (тепловой закон) Нернста нередко называют третьим законом термодинамики, имея в виду, что она не вытекает из первого и второго законов термодинамики. Однако это название не является абсолютно общепринятым.

## 5. НУЛЕВОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Нулевой закон формулируется следующим образом: если две системы в отдельности находятся в тепловом равновесии с третьей системой, то они находятся в тепловом равновесии между собой. Несмотря на кажущуюся тривиальность этого положения, оно выражает гораздо больше, чем известная аксиома Эвклида о двух величинах, порознь равных третьей. Понятие о тепловом, или термическом, равновесии вызывает представление о температуре, являющейся важнейшим термодинамическим параметром.

Нулевой закон термодинамики был сформулирован уже после установления первого и второго законов, когда возникла необходимость строгого определения понятия о температуре. Название «нулевой закон термодинамики» часто является предметом критики, так как оно действительно является мало удачным. Однако, по-видимому, еще менее удачным было бы присвоение ему названия «четвертый закон термодинамики» или изменение нумерации исторически сложившихся названий первого и других законов термодинамики.

## ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Опираясь на законы термодинамики и аппарат высшей математики, можно получить, как показывают подсчеты, сотни тысяч различных термодинамических соотношений. Их практическая ценность и теоретическое значение, разумеется, будут существенно разными. В настоящей главе кратко рассмотрены лишь основные, наиболее важные соотношения, которые относительно чаще, чем другие, используются при термодинамическом исследовании процессов в растворе.

### 1. ЗАКОН ГЕССА. СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ

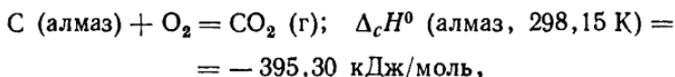
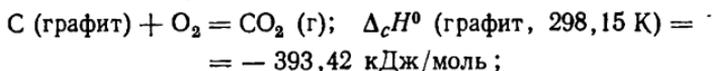
Если химический процесс протекает необратимо при постоянном давлении или постоянном объеме, причем исходные вещества и продукты реакции находятся при одинаковой температуре, а единственной работой является работа против сил внешнего давления, то количество теплоты, которое выделяется или поглощается, не зависит от пути процесса. Эту величину и называют тепловым эффектом реакции.

Независимость теплового эффекта реакции при  $p = \text{const}$  или  $V = \text{const}$  от пути процесса следует из первого начала термодинамики, так как и внутренняя энергия, и энтальпия — функции состояния.

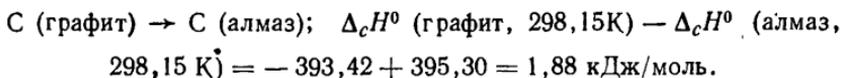
Русский акад. Г. И. Гесс (1836) опытным путем установил, что тепловой эффект не зависит от пути процесса, от числа и характеристик промежуточных стадий, а определяется лишь конечным и начальным состояниями системы. Это фундаментальное обобщение получило впоследствии название *закона Гесса*.

Закон Гесса позволяет решить ряд задач теоретического и прикладного характера в области энергетики химических реакций и многих смежных областях: рассчитать тепловой эффект реакции, прямое калориметрическое исследование которой практически неосуществимо или связано с большими трудностями, и т. д. Например, процесс превращения графита в алмаз нельзя про-

вести в условиях, допускающих прямые термохимические измерения, хотя это превращение и реализовано на практике. Можно, однако, калориметрическим путем определить теплоты сгорания графита и алмаза до  $\text{CO}_2$ :



где  $c$  означает сгорание (от англ. combustion). Разность теплот сгорания дает тепловой эффект превращения графита в алмаз:



В старой литературе всегда подчеркивалась разница между термохимической и термодинамической системами знаков. В термохимической системе знаков, называемой иногда эгоистической, тепловой эффект обозначался буквой  $Q$  и, если реакция была экзотермической, тепловому эффекту приписывали положительный знак, а если реакция была эндотермической, тепловой эффект считался отрицательным. В термодинамической системе знаков изменение энтальпии в экзотермических реакциях отрицательно, а в эндотермических положительно. В последнее время подавляющее большинство термохимиков перешло на язык термодинамики и обычно под изобарным тепловым эффектом имеют в виду изменение энтальпии. Однако во избежание недоразумений, особенно при работе со старой литературой, на это обстоятельство следует всегда обращать внимание.

Экспериментальное измерение тепловых эффектов бесчисленного множества химических реакций практически неосуществимо. Часто они могут быть рассчитаны с помощью закона Гесса путем комбинирования термохимических уравнений. В таких расчетах обычно используются стандартные теплоты образования или, как принято говорить в настоящее время, стандартные энтальпии образования веществ. Под этой величиной подразумевают изменение энтальпии при образовании 1 моля данного соединения из элементов или простых веществ, взятых при стандартных условиях, или в стандартном состоянии.

Стандартная энтальпия образования, например при 298,15 К, в литературе примерно до 1980 г. обозначалась как  $\Delta_f H^0_{f,298,15}$ , где верхний нулевой индекс указывает на то, что изменение энтальпии относится к стандартному состоянию, индекс 298,15 указывает температуру в градусах абсолютной шкалы и буква *f* (от англ. formation) указывает на образование соединения из простых веществ (элементов). В настоящее время стандартную энтальпию образования рекомендуется обозначать как  $\Delta_f H^0$  (298,15 К). При выборе стандартного состояния фиксируется давление в  $1,013 \cdot 10^5$  Па (1 атм) и оговаривается, что простые вещества должны быть взяты в том агрегатном состоянии, в котором они являются термодинамически устойчивыми при выбранных условиях. Стандартная энтальпия образования простых веществ условно принимается равной нулю. В соответствии с этим стандартная энтальпия образования  $\Delta_f H^0$  (298,15 К), например КВг, представляет собой изменение энтальпии в реакции между твердым калием и жидким бромом при 298,15 К:  $\text{K (к)} + \frac{1}{2} \text{Br}_2 \text{ (ж)} = \text{KBr (к)}$ . Современные калориметрические установки позволяют получить результаты с точностью 0,1% и выше.

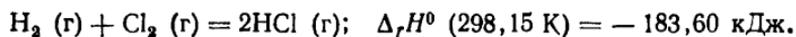
Рассмотрим несколько конкретных примеров. Стандартная энтальпия образования воды была определена путем прямого экспериментального измерения теплоты взаимодействия газообразного кислорода с избытком водорода и водорода с избытком кислорода:



где *r* — символ химической реакции (от англ. reaction). Эта величина равна стандартной энтальпии образования воды:

$$\Delta_r H^0 \text{ (298,15 К)} = \Delta_f H^0 \text{ (H}_2\text{O, ж, 298,15 К)} = -287,92 \text{ кДж/моль.}$$

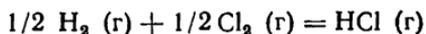
Для определения стандартной энтальпии образования газообразного хлороводорода был измерен тепловой эффект реакции:



Очевидно

$$\Delta_f H^0 \text{ (HCl, г, 298,15 К)} = \frac{1}{2} \Delta_r H^0 \text{ (298,15 К)} = -91,80 \text{ кДж/моль.}$$

Уравнение реакции получения HCl можно записать и как



Тогда

$$\Delta_f H^\circ (\text{HCl}, \text{г}, 298,15 \text{ К}) = \Delta_r H^\circ (298,15 \text{ К}) = -91,80 \text{ кДж/моль.}$$

Хотя оба уравнения приводят к одинаковым результатам, все же запись в виде последней схемы с практической стороны является более удобной, так как в этом случае тепловой эффект относится к 1 молю образовавшегося вещества, что часто упрощает расчеты.

В приведенных примерах ничего не говорится о сложностях экспериментальных калориметрических методик, поэтому может создаться иллюзорное представление о простоте калориметрических измерений. На самом деле экспериментальные методики современной прецизионной калориметрии характеризуются большой сложностью и, кроме того, определение стандартных энтальпий образования требует учета многих факторов и введения различных поправок — на полноту протекания реакции, на возможный вклад теплоты побочных процессов, на приведение результатов к стандартным условиям и т. д.

Определение стандартных энтальпий образования путем прямого измерения теплового эффекта реакции взаимодействия элементов практически осуществимо далеко не всегда, так как не всякая реакция может протекать в условиях, допускающих калориметрическое измерение, и не любое вещество может быть получено прямым синтезом из элементов. Часто интересующую величину рассчитывают по тепловому эффекту другой, более удобной для калориметрии реакции, используя закон Гесса и вытекающие из него следствия. Наибольшее значение из них имеют следующие.

1. Стандартная энтальпия образования вещества не зависит от способа ее определения и способа получения вещества.

2. Тепловой эффект разложения вещества до каких-то конечных продуктов только знаком отличается от теплового эффекта процесса получения этого вещества из продуктов разложения.

3. Если две разные системы в результате различных процессов приходят к одинаковому конечному состоянию, то разность тепловых эффектов процессов перехода исходных систем в конечное состояние равна теплоте превращения первой системы во вторую. При переходе от одинаковых исходных к разным конечным состояни-

ям разность теплот перехода равна теплоте превращения одних конечных продуктов в другие. Отсюда вытекает одна из наиболее широко известных формулировок: *тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме стандартных энтальпий образования ее участников*. Так, например, тепловой эффект реакции



при 298,15 К равен

$$\Delta_f H^0 (298,15 \text{ K}) = \nu_3 \Delta_f H^0 (B_3, 298,15 \text{ K}) + \nu_4 \Delta_f H^0 (B_4, 298,15 \text{ K}) - \nu_1 \Delta_f H^0 (B_1, 298,15 \text{ K}) - \nu_2 \Delta_f H^0 (B_2, 298,15 \text{ K}). \quad (\text{II.2})$$

Очевидно, уравнение типа (II.2) может быть использовано для расчета энтальпии образования любого участника процесса (II.1) по экспериментальным данным о тепловом эффекте этой реакции и энтальпии образования остальных участников.

Часто энтальпию образования определяют, используя данные по тепловым эффектам разложения. Например, для расчета стандартной энтальпии образования перхлората калия был измерен тепловой эффект разложения соли на соответствующий хлорид и кислород:



В соответствии с уравнением реакции по закону Гесса

$$\Delta_f H^0 (\text{KClO}_4, \text{к}, 298,15 \text{ K}) = \Delta_f H^0 (\text{KCl}, \text{к}, 298,15 \text{ K}) - 2 \Delta_f H^0 (298,15 \text{ K}).$$

Энтальпия образования KCl (к) должна быть определена независимо, например, по теплоте сгорания металлического калия в атмосфере хлора.

Широко применяемой калориметрической методикой определения энтальпий образования является сожжение вещества в калориметрической бомбе в атмосфере кислорода. По этой методике были определены, например, энтальпии образования многих оксидов (углерода, кремния, бора, фосфора, серы, магния, алюминия, титана, кобальта и др.) и энтальпии образования ряда соединений, таких, как, например, карбиды, фосфиды, нитриды, фазы переменного состава и т. д. Особенно широко она

применяется при термохимическом изучении органических веществ — определение энтальпии образования органических соединений обычно проводят по теплотам сгорания.

В последнее время большие успехи достигнуты в области фторной калориметрии, основанной на измерении теплот сгорания исследуемого вещества в атмосфере свободного фтора. Фтор обладает более высокой химической активностью по сравнению с кислородом, что существенно расширяет возможности экспериментальной калориметрии, позволяя исследовать вещества, не реагирующие с кислородом. Таким путем были получены, в частности, надежные значения энтальпий образования ряда боридов. Большое практическое значение имеет также калориметрическое исследование реакций галогенирования, азотирования, гидрирования и т. д.

Среди энтальпий образования различных веществ наиболее важны так называемые *ключевые величины в термохимии отдельных элементов*, т. е. энтальпии образования веществ, от которых зависят энтальпии образования многих соединений. Особое значение, например, в термохимии органических соединений имеют такие ключевые величины, как энтальпии образования диоксида углерода и воды, так как эти вещества являются конечными продуктами сгорания многих органических соединений и, следовательно, их энтальпия образования будет входить в расчетное уравнение типа (II.2), в значительной степени определяя точность окончательно получаемых величин. Определению ключевых величин в термохимии отдельных элементов уделяется большое внимание. Они представляют предмет многих специальных исследований. Им обычно посвящается большое число экспериментальных работ. Обширные данные по энтальпии образования многих веществ суммированы в различных термодинамических справочниках.

Наиболее полными фундаментальными справочниками такого рода являются выпущенные в нашей стране под ред. акад. В. П. Глушко и др. справочники «Термические константы веществ» и «Термодинамические свойства индивидуальных веществ». В США издается справочник Национального бюро стандартов «Technical Note 270». Численные значения ряда ключевых величин рекомендованы рабочей группой, входящей в состав Международного комитета по данным для науки и технологии, сокращенно называемом Комитатом (Committee on Data for Science and Technology — CODATA). Принятые величины публикуются в бюллетенях этой организации.

Кроме энтальпии образования в термодинамических справочниках часто приводят величину  $H^0(T) - H^0(0)$  или  $H^0(298,15) - H^0(0)$ , характеризующую изменение энтальпии при нагревании вещества от 0 К до температуры  $T$  (в частном случае  $T = 298,15$  К);  $H^0(0)$  — энтальпия вещества при абсолютном нуле.

Величина  $H^0(T) - H^0(0)$ , имеющая значение при проведении различных термодинамических расчетов, вычисляется по уравнению

$$H^0(T) - H^0(0) = \int_0^{T_1} C_{p_1} dT + \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_{p_2} dT + \\ + \Delta H_2 + \dots + \int_{T_{\text{кип}}}^T C_{p_{\text{кип}}} dT, \quad (\text{II.3})$$

где  $T_1, T_2, \dots$  и т. д. — температура первого фазового перехода, второго и т. д.;  $C_{p_1}$  — теплоемкость в интервале от 0 К до температуры первого фазового перехода ( $T_1$ );  $C_{p_2}$  — теплоемкость в интервале от  $T_1$  до  $T_2$ ;  $\Delta H_1, \Delta H_2$  — энтальпия первого фазового перехода, второго перехода и т. д.

Наряду с энтальпией вещества при температуре  $T$  нередко вычисляется и величина  $(\Delta H^0(T) - \Delta H^0(0))/T$ , обычно называемая приведенной энтальпией. Энтальпия образования растворов рассмотрена на с. 81 и сл.

## 2. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛООВОГО ЭФФЕКТА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ (УРАВНЕНИЕ КИРХГОФА)

Для выяснения зависимости теплового эффекта от температуры продифференцируем уравнение (I.26) по температуре при постоянном давлении:

$$\left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p. \quad (\text{II.4})$$

С учетом соотношения (I.29) имеем

$$C_{p_2} - C_{p_1} = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p. \quad (\text{II.5})$$

Обозначив разность теплоемкостей через  $\Delta C_p$

$$C_{p_2} - C_{p_1} = \Delta C_p, \quad (\text{II.6})$$

получим уравнение закона Кирхгофа в его наиболее часто встречающейся форме

$$\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p. \quad (\text{II.7})$$

При вычислении изменения теплоемкости, как обычно, учитываются стехиометрические коэффициенты, например:

$$\Delta_r C_p (\text{II}, 1) = \nu_3 C_{p_3} + \nu_4 C_{p_4} - \nu_1 C_{p_1} - \nu_2 C_{p_2}. \quad (\text{II.8})$$

Если  $\Delta C_p > 0$ , то в соответствии с (II.7) тепловой эффект будет расти при увеличении температуры, т. е. процесс будет становиться более эндотермичным или менее экзотермичным; если  $\Delta C_p < 0$ , тепловой эффект с ростом температуры будет уменьшаться и при  $\Delta C_p = 0$  тепловой эффект от температуры не зависит.

Экспериментально и теоретическому исследованию теплоемкости различных веществ посвящена обширная литература и получены существенные результаты. Можно отметить, что наибольшие успехи достигнуты в области расчета теплоемкости газов, где весьма полезным оказалось применение квантовой теории. Небезуспешным было применение квантовой теории к расчету теплоемкости твердых тел. Ограничимся также лишь упоминанием о таких широко известных эмпирических закономерностях для теплоемкости твердых тел, как правило Дюлонга и Пти, согласно которому теплоемкость всех простых веществ одинакова и близка к 26 Дж/(моль·К) и правило Коппа—Неймана, в соответствии с которым  $C_p$  соединения аддитивно складывается из  $C_p$  его атомов. Здесь же можно отметить, что удельная теплоемкость жидкостей, за некоторым исключением, составляет 1,7—2,5 Дж/(г·К). Исключение составляет вода, аммиак и некоторые другие жидкости.

Для интегрирования (II.7), очевидно, необходимо знать температурную зависимость теплоемкости. Ее часто выражают эмпирическими уравнениями, обычно степенными рядами типа

$$C_p = a + bT + cT^2, \quad (\text{II.9})$$

или

$$C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2}, \quad (\text{II.10})$$

или любой другой зависимостью, справедливой для данного интервала температур. Тогда при интегрировании (II.7) с учетом, например (II.9), получаем

$$\Delta H(T) = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3, \quad (\text{II.11})$$

где  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  и  $\Delta c$  — алгебраическая сумма коэффициентов степенного ряда с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения реакции;  $\Delta H_0$  — постоянная интегрирования.

Уравнение (II.7) можно, конечно, интегрировать и в пределах от  $T_1$  до  $T_2$ :

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \Delta b(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3} \Delta c(T_2^3 - T_1^3). \quad (\text{II.12})$$

Если для всех участников процесса известны, например, величины ( $H_T^0 - H_0^0$ ), вычисляемые по (II.3), то тепловой эффект при температуре  $T$  может быть найден по уравнению

$$\Delta H^0(T) = \Delta H^0(0) + \Delta[H^0(T) - H^0(0)], \quad (\text{II.13})$$

где  $\Delta H^0(0)$  — тепловой эффект реакции при 0 К.

Нередки случаи, когда изменение теплоемкости оказывается практически независимым от температуры или зависящим очень мало, т. е.

$$\Delta C_p = \text{const.} \quad (\text{II.14})$$

Тогда при интегрировании (II.7) имеем

$$\Delta H(T) = \Delta H_0 + \Delta C_p T \quad (\text{II.15})$$

или

$$\Delta H(T) = \Delta H(298,15) + \Delta C_p(T - 298,15),$$

если интегрировать от 298,15 до  $T$ .

### 3. УРАВНЕНИЕ ГИББСА—ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Связь функций  $G$  и  $F$  (или  $\Delta G$  и  $\Delta F$ ) с их производными по температуре может быть легко найдена. При сочетании (I.62) и (I.72) получаем

$$G = H + T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (\text{II.16})$$

или для изменения в процессе

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p. \quad (\text{II.17})$$

Аналогично можно получить для изменения свободной энергии

$$\Delta F = \Delta U + T \left( \frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V. \quad (\text{II.18})$$

Соотношения (II.17) и (II.18) известны как уравнения Гиббса — Гельмгольца. Вместо (II.17) с учетом (I.26), (I.63) и (I.72) можно записать

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{II.19})$$

или

$$W' = Q_p + T \Delta S.$$

Уравнение (II.19) остается справедливым и для стандартных величин:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0. \quad (\text{II.20})$$

В некоторых случаях бывает удобным использовать соотношение

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

или

$$[\partial / \partial T (\Delta G / T)]_p = - \frac{\Delta H}{T^2}. \quad (\text{II.21})$$

Уравнения (II.18) — (II.21) являются одними из наиболее важных в термодинамике, так как они связывают изменение изобарного потенциала или свободной энергии с изменением энтальпии или внутренней энергии и энтропии. В этих уравнениях величины  $W'$  и  $Q_p$ , очевидно, относятся к разным процессам (обратимому и необратимому). По определению (с. 28) величина  $Q_p$  характеризует необратимый изотермический процесс, в котором не совершается никакой другой работы, кроме работы против сил внешнего давления. В то же время отличающееся от нуля значение  $W'$  указывает на величину возможной полезной работы, которую можно получить при обратимом проведении процесса. Естественно, в обратимом процессе величина теплового эффекта уже не будет равна  $\Delta H$ , а будет характеризовать так называемую обратимую теплоту реакции.

Таким образом, хотя величины  $W'$  и  $Q_p$  в уравнении (II.19) относятся к одной и той же химической реакции, но тепловой эффект характеризует энергетику процесса, в котором полезная работа равна нулю (например, реакция проводится в калориметре), а  $W'$  относится к обратимому процессу с получением полезной

работы (реакция проводится, например, в гальваническом элементе).

Разницу величин  $\Delta G$  и  $\Delta H$  в соответствии с уравнением (II.19), равную  $T\Delta S$ , называют «обратимой теплотой» или связанной энергией — это та часть теплоты, которая, согласно второму началу термодинамики, не может быть превращена в работу.

Термин *обратимость* нередко применяют для характеристики как химической реакции, так и термодинамического процесса, что может привести к недоразумениям и ошибкам. При рассмотрении этого вопроса К. А. Путилов четко разграничивает понятия химической и термодинамической необратимости. Любая химическая реакция является химически обратимой, т. е. путем изменения условий ее проведения можно изменить направление реакции с прямого на обратное. Встречающиеся в литературе характеристики какой-либо реакции как «трудно обратимой» или «почти необратимой» относятся по сути дела к трудностям реализации условий, при которых можно изменить направление реакции.

В то же время химические реакции, как правило, протекают термодинамически необратимо, как и многие другие самопроизвольные процессы в природе. Однако проведение реакций в специальных условиях, например в гальваническом элементе при равновесной компенсации развивающейся ЭДС, будет термодинамически обратимо.

#### 4. УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ РЕАКЦИИ И ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО

Изменение изобарного потенциала при протекании реакции (II.1) можно вычислить по уравнению

$$\Delta_r G_{(II.1)} = \sum \nu_j G_{\text{прод}} - \sum \nu_i G_{\text{исх}}, \quad (II.22)$$

где  $\sum \nu_j G_{\text{прод}}$  и  $\sum \nu_i G_{\text{исх}}$  — суммы изобарных потенциалов (энергий Гиббса) соответственно продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Учитывая соотношение (I.95), вместо (II.22) получаем

$$\Delta_r G_{(II.1)} = \nu_3 \mu_3 + \nu_4 \mu_4 - \nu_1 \mu_1 - \nu_2 \mu_2. \quad (II.23)$$

Подставляем в (II.23) выражение для химического потенциала (I.108):

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{(II.1)} = & \nu_3 \mu_3^0 + \nu_3 RT \ln \tilde{C}'_3 + \nu_4 \mu_4^0 + \nu_4 RT \ln \tilde{C}'_4 - \\ & - \nu_1 \mu_1^0 - \nu_1 RT \ln \tilde{C}'_1 - \nu_2 \mu_2^0 - \nu_2 RT \ln \tilde{C}'_2. \end{aligned} \quad (II.24)$$

В уравнение (II.24) для реальных систем будут входить также коэффициенты активности (см. с. 130).

После небольшого преобразования (II.24) имеем

$$\Delta_r G_{(II.1)} = \nu_3 \mu_3^0 + \nu_4 \mu_4^0 - \nu_1 \mu_1^0 - \nu_2 \mu_2^0 + RT \ln \frac{\tilde{C}_3^{\nu_3} \tilde{C}_4^{\nu_4}}{\tilde{C}_1^{\nu_1} \tilde{C}_2^{\nu_2}} \quad (II.25)$$

Объединим независящую от концентрации сумму первых слагаемых правой части (II.25):

$$\nu_3 \mu_3^0 + \nu_4 \mu_4^0 - \nu_1 \mu_1^0 - \nu_2 \mu_2^0 = \Delta_r G_{(II.1)}^0 \quad (II.26)$$

Тогда вместо (II.25) получаем

$$\Delta_r G_{(II.1)} = \Delta_r G_{(II.1)}^0 + RT \ln \frac{\tilde{C}_3^{\nu_3} \tilde{C}_4^{\nu_4}}{\tilde{C}_1^{\nu_1} \tilde{C}_2^{\nu_2}}, \quad (II.27)$$

где  $\tilde{C}'$  — неравновесные безразмерные концентрации исходных и конечных веществ.

В состоянии равновесия

$$\Delta_r G_{(II.1)} = 0, \quad (II.28)$$

а концентрации становятся равновесными  $\tilde{C}$ . Таким образом, при равновесии уравнение (II.27) переходит в

$$0 = \Delta_r G_{(II.1)}^0 + RT \ln \frac{\tilde{C}_3^{\nu_3} \tilde{C}_4^{\nu_4}}{\tilde{C}_1^{\nu_1} \tilde{C}_2^{\nu_2}} \quad (II.29)$$

или

$$\Delta_r G_{(II.1)}^0 = -RT \ln \frac{\tilde{C}_3^{\nu_3} \tilde{C}_4^{\nu_4}}{\tilde{C}_1^{\nu_1} \tilde{C}_2^{\nu_2}} \quad (II.30)$$

и далее

$$-\frac{\Delta_r G_{(II.1)}^0}{RT} = \ln \frac{\tilde{C}_3^{\nu_3} \tilde{C}_4^{\nu_4}}{\tilde{C}_1^{\nu_1} \tilde{C}_2^{\nu_2}} \quad (II.31)$$

Левая часть уравнения (II.31) зависит только от температуры и при  $T = \text{const}$  есть величина постоянная. Следовательно, и правая часть при постоянной температуре будет постоянна:

$$K^0 = \frac{\tilde{C}_3^{\nu_3} \tilde{C}_4^{\nu_4}}{\tilde{C}_1^{\nu_1} \tilde{C}_2^{\nu_2}} \quad (II.32)$$

Величину  $K^0$  называют *константой равновесия*:

$$\Delta_r G^0_{(II.1)} = -RT \ln K^0 \quad (II.33)$$

Подставляем в (II.27)

$$\Delta G = -RT \ln K^0 + RT \ln \frac{\tilde{c}'_3 \tilde{c}'_4}{\tilde{c}'_1 \tilde{c}'_2} \quad (II.34)$$

Это одно из наиболее важных соотношений химической термодинамики — *уравнение изотермы химической реакции*. Если

$$\tilde{c}'_3 = \tilde{c}'_4 = \tilde{c}'_1 = \tilde{c}'_2 = 1, \quad (II.35)$$

то

$$\Delta G = \Delta G^0 = -RT \ln K^0. \quad (II.36)$$

В уравнении (II.36)  $\Delta G^0$  — изменение изобарного потенциала, т. е. уменьшение изобарного потенциала в результате химической реакции, проведенной при  $p$ ,  $T = \text{const}$ , причем концентрации исходных и конечных веществ оставались равными единице в течение всего процесса, включая исходное и конечное состояния. Количество исходных и конечных веществ предполагается настолько большим, что убыль на реакцию исходных веществ и соответствующий прирост продуктов реакции практически не сказываются на концентрации веществ.

Константа равновесия  $K^0$  связана со стандартным изменением энтальпии и энтропии в химической реакции широко применяемым уравнением

$$-RT \ln K^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0, \quad (II.37)$$

которое получается при сочетании (II.20) и (II.33).

Уменьшение изобарного потенциала, равное величине максимальной полезной работы, является количественной мерой химического сродства. Таким образом, сродство зависит от температуры, концентрации и константы равновесия. Величину стандартного изменения изобарного потенциала, вычисляемую по уравнению (II.33), называют *нормальным сродством*. От концентрации оно уже не зависит. Такое представление о способе измерения химического сродства сложилось в результате длительного развития химии и последовательного применения принципов термодинамики к химическим процессам.

Качественные представления о сродстве как свойстве реагировать в середине прошлого века стали принимать форму, допускающую количественный контроль. Бертло и Томсен предложили измерять сродство величиной теплового эффекта: чем больше тепла выделяется при реакции, тем больше сродство между реагентами и тем прочнее образовавшееся соединение. Однако с точки зрения этого принципа объяснение эндотермических реакций было вообще невысказано. Вместе с тем уравнение (II.19) показывает, что при некоторых условиях тепловой эффект, действительно, является мерой химического сродства. Например, при уменьшении температуры второе слагаемое правой части уравнения (II.19) уменьшается и при  $T \rightarrow 0$  уравнение (II.19) переходит в

$$\Delta G = \Delta H. \quad (\text{II.38})$$

Очевидно, это же соотношение получится при  $\Delta S \rightarrow 0$ . Таким образом, чем ближе температура процесса к абсолютному нулю или чем меньше абсолютная величина изменения энтропии при протекании реакции, тем более справедливым является принцип Бертло.

Изменение изобарного потенциала при протекании реакции (II.1) в стандартных условиях в соответствии с уравнениями (I.95) и (II.26) равно

$$\Delta_r G_{(\text{II.1})}^0 = \nu_3 G_3^0 + \nu_4 G_4^0 - \nu_1 G_1^0 - \nu_2 G_2^0, \quad (\text{II.39})$$

где  $G^0$  — молярные стандартные изобарные потенциалы веществ.

Уравнение (II.39) позволяет рассчитать изменение стандартного изобарного потенциала, а следовательно, и константу равновесия реакции по стандартным изобарным потенциалам ее участников. Однако абсолютное значение изобарного потенциала вещества так же, как его энтальпия, неизвестно в связи с неопределимостью так называемой нулевой энергии.

В термодинамических расчетах используют значение изобарного потенциала образования веществ, равное изменению изобарного потенциала при образовании данного соединения из элементов или простых веществ при стандартных условиях или в стандартном состоянии. Стандартный изобарный потенциал образования, например, при 298,15 К обычно обозначался символом  $\Delta G_{f,298,15}^0$ , где индексы имеют то же значение, что и при обозначении стандартной энтальпии образования (с. 30). В настоящее время стандартный изобарный потенциал (стандартную энергию Гиббса) рекомендуется обозначать как  $\Delta_f G^0 (298,15 \text{ K})$ . Стандартный изобарный потенциал образования простых веществ условно принимается равным нулю. Например, стандартный изобар-

ный потенциал образования  $\Delta_f G^0$  (298,15 К) КВг представляет собой изменение стандартного изобарного потенциала при реакции в стандартных условиях и при 298,15 К между твердым калием и жидким бромом, в результате которой образуется 1 моль бромида калия. Количество исходных веществ и конечного продукта в этой системе предполагается настолько большим, что убыль на реакцию исходных веществ и увеличение на 1 моль количества продукта реакции практически не скажется на концентрациях веществ. Численное значение стандартного изобарного потенциала (энергии Гиббса) образования при 298,15 К может быть рассчитано по уравнению (II.20), записанному применительно к процессу получения вещества из элементов:

$$\Delta_f G^0(298,15 \text{ К}) = \Delta_f H^0(298,15 \text{ К}) - 298,15 \Delta_f S^0(298,15 \text{ К}), \quad (\text{II.40})$$

где  $\Delta_f H^0$  (298,15 К) — стандартная энтальпия образования;  $\Delta_f S^0$  (298,15 К) — стандартная энтропия образования.

Например, стандартный изобарный потенциал образования жидкой воды при 298,15 К в соответствии с уравнением реакции на с. 30 рассчитывается по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ ж}, 298,15 \text{ К}) &= \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ ж}, 298,15 \text{ К}) - \\ &- 298,15 \Delta_f S^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ ж}, 298,15 \text{ К}), \end{aligned}$$

где  $\Delta_f H^0$  (H<sub>2</sub>O, ж, 298,15 К) = -287,92 кДж/моль — стандартная энтальпия образования жидкой воды, а

$$\begin{aligned} \Delta_f S^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ ж}, 298,15 \text{ К}) &= S^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ ж}, 298,15 \text{ К}) - \\ &- S^0(\text{H}_2, \text{ г}, 298,15 \text{ К}) - \frac{1}{2} S^0(\text{O}_2, \text{ г}, 298,15 \text{ К}). \end{aligned}$$

Энтропия вещества определяется экспериментально. В данном случае

$$\begin{aligned} \Delta_f S^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ ж}, 298,15 \text{ К}) &= 70,082 - 130,520 - 102,613 = \\ &= 163,051 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ ж}, 298,15 \text{ К}) &= -287,92 - 298,15 (-163,051) \cdot 10^{-3} = \\ &= -239,306 \text{ кДж}/\text{моль}. \end{aligned}$$

Так как  $G$  является функцией состояния, по аналогии с законом Гесса вместо уравнения (II.39) можно запи-

сать (индекс, указывающий температуру, для простоты опущен)

$$\Delta_r G^0_{(II.1)} = \nu_3 \Delta_f G^0_3 + \nu_4 \Delta_f G^0_4 - \nu_1 \Delta_f G^0_1 - \nu_2 \Delta_f G^0_2. \quad (II.41)$$

Уравнение (II.41) часто используется для расчета стандартного изобарного потенциала образования одного из участников реакции по экспериментальному значению  $\Delta_r G^0$ , рассчитываемому, например, по уравнению (II.33) и значениям  $\Delta_f G^0$  (298,15 К) остальных участников реакции. Наряду с изобарными потенциалами образования в термодинамических расчетах часто используют величины приведенных изобарно-изотермических потенциалов и некоторые другие функции.

Изменение изобарно-изотермического потенциала при температуре  $T$  может быть выражено уравнением

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r G^0(T) - \Delta_r H^0(0) + \Delta_r H^0(0) = -RT \ln K^0, \quad (II.42)$$

где  $\Delta_r H^0(0)$  — стандартное изменение энтальпии при 0 К. Отсюда

$$R \ln K^0_T = - \frac{\Delta [G^0(T) - H^0(0)]}{T} - \frac{\Delta H^0(0)}{T}. \quad (II.43)$$

Функцию  $-\frac{G^0(T) - H^0(0)}{T}$  называют приведенным изобарно-изотермическим потенциалом или  $\Phi^*$ -потенциалом:

$$\Phi^* = - \frac{[G^0(T) - H^0(0)]}{T}. \quad (II.44)$$

С учетом (II.44) уравнение (II.43) принимает вид

$$R \ln K^0_T = \Delta \Phi^* - \frac{\Delta H^0(0)}{T}. \quad (II.45)$$

Значения  $\Phi^*$  рассчитаны для многих газообразных веществ в широком интервале температур. Величина  $\Phi^*$ -потенциала является термодинамическим свойством, и ее изменение в процессе может быть рассчитано по уравнению

$$\Delta \Phi^* = \sum \nu_j \Phi^*_{\text{прод}} - \sum \nu_i \Phi^*_{\text{исх}}. \quad (II.46)$$

Использование в термодинамических расчетах функции  $\Phi^*$  имеет ряд достоинств, которые весьма существенны, например, при изучении влияния температуры на состояние равновесия и в некоторых других случаях.

## 5. ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Уравнение (II.17) можно записать следующим образом:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta G^0 - \Delta H^0}{T}, \quad (\text{II.47})$$

где верхний индекс показывает, что имеется в виду стандартная величина.

При дифференцировании (II.33) получаем

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_p = -R \ln K^0 - RT \left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T}\right)_p. \quad (\text{II.48})$$

Приравнивая правые части уравнений (II.47) и (II.48), так как левые части одинаковы, получаем

$$\frac{\Delta G^0 - \Delta H^0}{T} = -R \ln K^0 - RT \left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T}\right)_p \quad (\text{II.49})$$

или

$$\Delta G^0 - \Delta H^0 = -RT \ln K^0 - RT^2 \left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T}\right)_p. \quad (\text{II.50})$$

С учетом (II.33) окончательно получаем

$$\left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (\text{II.51})$$

или

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}.$$

Это уравнение изобары реакции, или уравнение Вант-Гоффа.

Учитывая, что  $\partial T = -\partial(1/T)T^2$ , после небольших преобразований (II.51) можно получить

$$\left(\frac{R \partial \ln K^0}{\partial (1/T)}\right)_p = -\Delta H^0 \quad (\text{II.52})$$

или

$$\left(\frac{\partial \lg K^0}{\partial (1/T)}\right)_p = -\frac{\Delta H^0}{4,576}. \quad (\text{II.53})$$

Уравнения (II.52) и (II.53) часто используют для расчета теплового эффекта реакции по температурному коэффициенту константы равновесия. В простейшем слу-

чае зависимость  $\lg K^0$  от обратной температуры линейна и расчет теплового эффекта предельно прост. В более сложных случаях обычно применяется способ графического или аналитического дифференцирования зависимости  $\lg K^0 = f(1/T)$ .

Интегрирование уравнения (II.51) позволяет получить зависимость  $\lg K^0 = f(T)$  в виде, пригодном для проведения практических расчетов при разных температурах. После разделения переменных в (II.51) получаем выражение

$$\int d \ln K^0 = \int \frac{\Delta H^0}{RT^2} dT, \quad (\text{II.54})$$

которое интегрируем:

$$\lg K^0 = \frac{1}{2,303R} \int \frac{\Delta H^0}{T^2} dT + I. \quad (\text{II.55})$$

Зависимость теплового эффекта от температуры выражается уравнением (II.7).

В частном случае, когда  $\Delta C_p = 0$ , тепловой эффект от температуры не зависит и при интегрировании (II.55) получается

$$\lg K^0 = -\frac{\Delta H^0}{2,303RT} + I. \quad (\text{II.56})$$

Если зависимость теплового эффекта от температуры передается уравнением (II.15), интегрирование (II.55) дает

$$\lg K^0 = \frac{1}{2,303R} \int \frac{\Delta H_0 + \Delta C_p T}{T^2} dT + I = -\frac{\Delta H_0}{2,303RT} + \Delta C_p \ln T + I. \quad (\text{II.57})$$

В более общем виде необходимо учесть зависимость  $\Delta C_p$  от температуры:

$$\lg K^0 = \frac{1}{2,303R} \int \frac{\Delta H_0 + \int \Delta C_p dT}{T^2} dT + I. \quad (\text{II.58})$$

Для практических расчетов  $\lg K^0$  широкое применение находит уравнение Темкина — Шварцмана:

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta_r H^0(298,15 \text{ K})}{RT} + \frac{\Delta_r S^0(298,15 \text{ K})}{R} +$$

$$+ \frac{1}{R} (\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_2),$$

где  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  и  $\Delta c'$  — разность соответствующих коэффициентов в степенных рядах теплоемкости;  $M_0$ ,  $M_1$ ,

$M_2$  — двойные интегралы типа  $M_n = \int_{298,15}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298,15}^T T^n dT$ ,

численные значения которых приводятся в справочных таблицах.

## 6. ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА

Каждая система, выделенная для термодинамического анализа, может быть охарактеризована числом фаз и числом компонентов. Гетерогенная система состоит из нескольких фаз, т. е. отдельных частей, обладающих разными свойствами и разграниченных поверхностью раздела. Количество каждой фазы предполагается достаточно большим, чтобы можно было пренебречь свойствами пограничного слоя по сравнению со свойствами фазы.

Компонентами считают вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для образования всех фаз рассматриваемой системы. Если в системе нет химических реакций, число компонентов равно числу имеющихся веществ. При наличии химического взаимодействия число компонентов равно числу составляющих веществ минус число уравнений, связывающих равновесные концентрации этих веществ.

При равновесии все фазы системы находятся при одинаковых температуре и давлении, и химический потенциал каждого компонента одинаков в любой фазе. Если обозначить верхним индексом номер фазы, то

$$T^I = T^{II} = T^{III}; \quad (II.59)$$

$$p^I = p^{II} = p^{III}; \quad (II.60)$$

$$\mu^I = \mu^{II} = \mu^{III}. \quad (II.61)$$

Соотношения (II.59) — (II.61) характеризуют, соответственно, термическое, механическое и химическое равновесие системы.

Для описания состояния системы, насчитывающей  $\Phi$

фаз и  $K$  компонентов, необходимо знать  $\Phi (K-1)$  концентраций, так как молярную долю любого компонента легко рассчитать, если молярные доли всех других компонентов системы будут известны.

Если к числу концентраций добавить число параметров  $n$ , одинаковых в любой фазе системы, то общее количество переменных, которое определяет состояние системы, будет равно  $n + \Phi (K-1)$ . Число таких независимых переменных ограничивает равенство химических потенциалов компонентов во всех фазах (II.61). В двухфазовой системе получаем одно уравнение типа (II.61), в трехфазовой — два и т. д., а так как это справедливо для любого компонента, то общее число уравнений будет равно  $K (\Phi-1)$ .

Разность между общим числом независимых параметров, которые определяют состояние системы и числом уравнений, связывающих химические потенциалы, называют числом термодинамических степеней свободы или вариантно́стью системы. По смыслу определения вариантно́сть относится к интервалу значений параметров, в котором число и характер фаз остаются неизменными, т. е. не меняется фазовое состояние системы. Если число степеней свободы  $f$ , то в соответствии с определением

$$f = n + \Phi (K - 1) - K (\Phi - 1) = K - \Phi + n. \quad (\text{II.62})$$

Уравнение (II.62) называют правилом фаз Гиббса.

Если внешними параметрами являются только температура и давление, то  $n=2$  и уравнение принимает вид

$$f = K - \Phi + 2. \quad (\text{II.63})$$

При  $f=0$  систему называют инвариантной или нонвариантной, при  $f=1$  — моновариантной, при  $f=2$  — дивариантной и т. д. Нонвариантная система не имеет термодинамических степеней свободы — в ней нельзя менять ни один из параметров. Например, в тройной точке любого вещества существует равновесие между твердой, жидкой и газообразной фазами. Это трехфазовая однокомпонентная система и в соответствии с (II.63) число степеней свободы в этой системе равно  $f=1-3+2=0$ . Это означает, что все три фазы могут существовать только при одном значении температуры и давления и изменение любого из этих параметров вызовет уменьшение числа фаз.

## 7. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА—КЛАУЗИУСА

В соответствии с (I.95), если  $n=1$ , то  $\mu=G$  и, следовательно, для однокомпонентной системы вместо (II.61) можно записать

$$G^I = G^{II} = G^{III} \quad (\text{II.64})$$

или в случае сосуществования двух фаз

$$G^I = G^{II}, \quad (\text{II.65})$$

где  $G$  — молярный изобарный потенциал чистого вещества ( $G^I$  — в фазе I,  $G^{II}$  — в фазе II).

При обратимом переходе вещества из одной фазы в другую, очевидно, будет соблюдаться равенство

$$dG^I = dG^{II}. \quad (\text{II.66})$$

Если на систему не действуют никакие другие силы, кроме силы внешнего давления, то в уравнении (I.70) обобщенная сила  $X=0$ . При этом условия из (I.70) находим  $dG$  для каждой фазы и подставляем полученное выражение в (II.66):

$$V_1 dp - S_1 dT = V_2 dp - S_2 dT. \quad (\text{II.67})$$

После небольших упрощений получаем

$$(S_2 - S_1) dT = (V_2 - V_1) dp \quad (\text{II.68})$$

или

$$\Delta S dT = \Delta V dp. \quad (\text{II.69})$$

Учитывая, что для фазовых переходов  $\Delta S = \Delta H/T$ , из (II.69) находим выражение для зависимости температуры фазового перехода от давления:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \Delta V}{\Delta H} \quad (\text{II.70})$$

и уравнение зависимости давления насыщенного пара от температуры:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}, \quad (\text{II.71})$$

где  $\Delta V$  — изменение объема;  $\Delta H$  — изменение энтальпии при фазовом переходе (плавлении, испарении, сублимации и т. д.).

При невысоких давлениях молярный объем газобразной фазы  $V_g$  намного превышает объем конденсиро-

ванной фазы  $V_{\text{конд}}$ , поэтому для перехода из конденсированной фазы в газообразную

$$\Delta V = \Delta V_{\Gamma} - V_{\text{конд}} \simeq V_{\Gamma} \simeq V \quad (\text{II.72})$$

и для таких переходов уравнение (II.71) принимает вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{TV} \quad (\text{II.73})$$

Подставляем в (II.73)  $V = RT/p$  из уравнения Менделеева — Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \frac{RT}{p}} = \frac{\Delta H p}{RT^2} \quad \text{или} \quad \frac{dp}{p dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{II.74})$$

и окончательно

$$\frac{d \ln \tilde{p}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{II.75})$$

В некоторых случаях более удобна форма

$$\left( \frac{\partial \ln \tilde{p}}{\partial (1/T)} \right)_p = - \frac{\Delta H}{R} \quad (\text{II.76})$$

Уравнение (II.75) или (II.76) известно как *уравнение Клапейрона — Клаузиуса*. Оно часто используется для расчета теплот испарения, сублимации и теплот других процессов.

В термодинамике фазовых превращений существенна роль теплоемкости сосуществующих фаз. В однокомпонентной двухфазовой системе по правилу фаз Гиббса имеется одна степень свободы. В такой системе независимо можно менять или только температуру, или только давление — изменение температуры будет вызывать изменение давления и, наоборот. Следовательно, процесс, например, испарения при двух температурах нельзя провести при условии  $V$  или  $p = \text{const}$ . Теплоемкость такой равновесной двухфазовой системы, которую можно обозначить как  $C_{\text{равн}}$ , очевидно, не будет являться ни  $C_p$ , ни  $C_v$ .

Если рассматривают равновесие между жидкостью и ее паром, теплоемкость  $C_{\text{равн}}$  называют теплоемкостью при насыщении и обозначают  $C_{\text{насыщ}}$ . Для теплоемкости насыщенного пара получаем

а вместо (III.19)

$$X_1 d\bar{g}_1 + X_2 d\bar{g}_2 + \dots + X_k \bar{g}_k = 0. \quad (\text{III.27})$$

В бинарном растворе уравнения (III.12) и (III.19) переходят в

$$g_{\text{общ}} = n_1 \bar{g}_1 + n_2 \bar{g}_2, \quad (\text{III.28})$$

$$n_1 d\bar{g}_1 + n_2 d\bar{g}_2 = 0, \quad (\text{III.29})$$

а уравнения (III.26) и (III.27) — в

$$g = X_1 \bar{g}_1 + X_2 \bar{g}_2, \quad (\text{III.30})$$

$$X_1 d\bar{g}_1 + X_2 d\bar{g}_2 = 0. \quad (\text{III.31})$$

В водном растворе молярности  $m$ , очевидно,

$$n_1 = 1000/M_{\text{H}_2\text{O}} = 1000/18,06 = 55,51, \text{ а } n_2 = m$$

и, следовательно,

$$g_{\text{общ}} = 55,51 \bar{g}_1 + m \bar{g}_2, \quad (\text{III.32})$$

$$55,51 d\bar{g}_1 + m d\bar{g}_2 = 0. \quad (\text{III.33})$$

Так как в бинарном растворе

$$X_1 + X_2 = 1 \quad (\text{III.34})$$

и

$$dX_1 = -dX_2, \quad (\text{III.35})$$

то в качестве независимой переменной в таком растворе можно рассматривать только  $X_1$  или только  $X_2$ . Если в качестве независимой переменной взять молярную долю  $X_2$ , можно записать

$$d\bar{g}_1 = \left( \frac{\partial \bar{g}_1}{\partial X_2} \right)_{T, p} dX_2; \quad d\bar{g}_2 = \left( \frac{\partial \bar{g}_2}{\partial X_2} \right)_{T, p} dX_2. \quad (\text{III.36})$$

Подставим (III.36) в (III.31):

$$X_1 \left( \frac{\partial \bar{g}_1}{\partial X_2} \right)_{T, p} dX_2 + X_2 \left( \frac{\partial \bar{g}_2}{\partial X_2} \right)_{T, p} dX_2 = 0 \quad (\text{III.37})$$

или

$$\frac{(\partial \bar{g}_1 / \partial X_2)_{T, p}}{(\partial \bar{g}_2 / \partial X_2)_{T, p}} = - \frac{X_2}{X_1}. \quad (\text{III.38})$$

Из уравнения (III.38) следует, что производные  $\partial \bar{g}_1 / \partial X_2$  и  $\partial \bar{g}_2 / \partial X_2$  имеют разные знаки, причем если

$X_1 = X_2 = 0,5$ , то наклоны кривых  $(d\bar{g}_1/dX_2)_{T,p} = -(d\bar{g}_2/dX_2)_{T,p}$  одинаковы и отличаются только по знаку.

Рассмотрим применение уравнения (III.38) к бесконечно разбавленному раствору. В таком растворе  $X_2 \rightarrow 0$  и  $X_2/X_1 \rightarrow 0$ , поэтому уравнение (II.38) переходит в

$$\frac{(\partial\bar{g}_1/\partial X_2)_{T,p}}{(\partial\bar{g}_2/\partial X_2)_{T,p}} = 0. \quad (\text{III.39})$$

Очевидно, дробь стремится к нулю, когда числитель стремится к нулю, а знаменатель остается конечной величиной, или в том случае, когда числитель остается конечным, а знаменатель стремится к бесконечности. В соответствии с этими условиями различают два типа парциальных молярных величин.

Для парциальных молярных величин первого типа

$$\lim_{X_2 \rightarrow 0} \left( \frac{\partial\bar{g}_1}{\partial X_2} \right)_{T,p} = 0 \quad \text{и} \quad \lim_{X_2 \rightarrow 0} \left( \frac{\partial\bar{g}_2}{\partial X_2} \right)_{T,p} \neq 0. \quad (\text{III.40})$$

Графическая иллюстрация уравнений (III.40) дана на рис. 1.

К парциальным молярным величинам первого типа относятся парциальные молярные объемы, энтальпии и теплоемкости. Для растворителя ( $\bar{g}_1$ ) в бесконечно разбавленном растворе они равны соответствующим молярным характеристикам чистого растворителя, т. е.  $\lim_{X_2 \rightarrow 0} \bar{V}_1 = V_1^0$ ;  $\lim_{X_2 \rightarrow 0} (\bar{C}_{p,1}) = C_{p,1}^0$  и т. д. Отсюда, в частности, следует, что прибавление растворителя к бесконечно разбавленному раствору не сопровождается изменением объема, энтальпии и теплоемкости.

Для парциальных молярных величин второго типа

$$\lim_{X_2 \rightarrow 0} \left( \frac{\partial\bar{g}_1}{\partial X_2} \right)_{T,p} \neq 0, \quad \lim_{X_2 \rightarrow 0} \left( \frac{\partial\bar{g}_2}{\partial X_2} \right)_{T,p} = \infty. \quad (\text{III.41})$$

К этой группе относятся парциальные молярные энтропии и изобарные потенциалы. Эти величины при

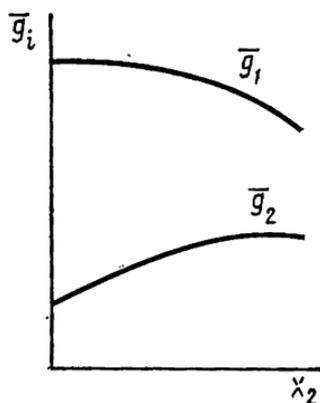


Рис. 1. Зависимость  $\bar{g}_i$  от концентрации для парциальных молярных величин первого типа

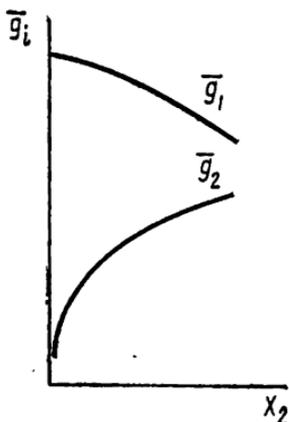


Рис. 2. Зависимость  $\bar{g}_i$  от концентрации для парциальных молярных величин второго типа

$X_2 \rightarrow 0$  изменяются с концентрацией. Графическая иллюстрация уравнений (III.41) приведена на рис. 2.

Кроме этих двух основных случаев решения уравнения (III.39) возможны, как это было показано Кричевским и Казарновским, еще три других:

$$\lim_{X_2 \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \bar{g}_1}{\partial X_2} \right)_{T, p} = 0;$$

$$\lim_{X_2 \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \bar{g}_2}{\partial X_2} \right)_{T, p} = 0; \quad (\text{III.42})$$

$$\lim_{X_2 \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \bar{g}_1}{\partial X_2} \right)_{T, p} = 0;$$

$$\lim_{X_2 \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \bar{g}_2}{\partial X_2} \right)_{T, p} = \infty; \quad (\text{III.43})$$

$$\lim_{X_2 \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \bar{g}_1}{\partial X_2} \right)_{T, p} = \infty; \quad \lim_{X_2 \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \bar{g}_2}{\partial X_2} \right)_{T, p} = \infty. \quad (\text{III.44})$$

## 2. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРЦИАЛЬНЫХ МОЛЯРНЫХ ВЕЛИЧИН

Парциальные молярные величины могут быть вычислены аналитическими или графическими методами.

При вычислении аналитическим методом выражают зависимость свойства  $g_{\text{общ}}$  от числа молей  $n_2$  эмпирическим уравнением, например, типа

$$g_{\text{общ}} = a + bn_2 + cn_2^2 + dn_2^3 + \dots \quad (\text{III.45})$$

Парциальное молярное свойство  $\bar{g}_2$  определяют дифференцированием  $g_{\text{общ}}$  по  $n_2$ :

$$\bar{g}_2 = \left( \frac{\partial g_{\text{общ}}}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_j} = b + 2cn_2 + 3dn_2^2. \quad (\text{III.46})$$

Подставляя в (III.46) величину  $n_2$ , рассчитывают  $\bar{g}_2$  для раствора данного состава. Аналитический метод — наиболее кропотливый и трудоемкий. Однако повсеместное

распространение ЭВМ делает эти недостатки не столь существенными.

Более простым и быстрым является графический метод наклона, в котором составление уравнения заменяется построением графика, а дифференцирование осуществляется графически. Очевидно, тангенс угла наклона касательной в любой точке графика  $g_{\text{общ}} = f(n_2)$  равен  $\bar{g}_2$  в растворе данного состава. Графический метод нагляден, но по точности уступает аналитическому. Другой графический метод заключается в следующем. Из экспериментальных данных можно рассчитать кажущееся молярное свойство  $g_{2(\text{каж})}$  по уравнению (III.20) и нанести эту величину на график, как функцию логарифма  $n_2$ . Тангенс угла наклона касательной к этой кривой будет выражаться соотношением

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dg_{2(\text{каж})}}{d \lg n_2} = 2,303 \frac{dg_{2(\text{каж})}}{d \ln n_2}. \quad (\text{III.47})$$

Очевидно,

$$\frac{dg_{2(\text{каж})}}{d \ln n_2} = \frac{dg_{2(\text{каж})} n_2}{dn_2}. \quad (\text{III.48})$$

Дифференцируем (III.20) при постоянных  $n_1$  и  $g_1^0$ :

$$\frac{dg_{2(\text{каж})}}{dn_2} = \frac{\frac{dg_{\text{общ}}}{dn_2} n_2 - (g_{\text{общ}} - n_1 g_1^0)}{n_2^2} = \frac{1}{n_2} (\bar{g}_2 - g_{2(\text{каж})}) \quad (\text{III.49})$$

или

$$\frac{dg_{2(\text{каж})}}{d \ln n_2} = \bar{g}_2 - g_{2(\text{каж})}. \quad (\text{III.50})$$

С учетом (III.47) окончательно получаем

$$\bar{g}_2 = g_{2(\text{каж})} + \frac{\operatorname{tg} \alpha}{2,303}. \quad (\text{III.51})$$

Уравнение (III.51) интересно тем, что в явном виде показывает связь между парциальным молярным и кажущимся свойством.

Парциальные молярные свойства одновременно растворителя и растворенного вещества можно найти методом пересечений. Изучаемое свойство раствора  $g_{\text{общ}}$ , отнесенное к 1 молю раствора, наносят на график как функцию состава, выраженного молярными долями, и

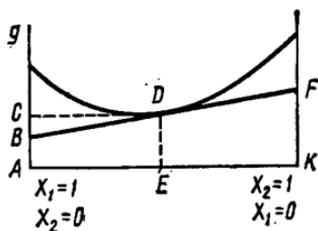


Рис. 3. Метод пересечений

проводят касательную. При пересечении касательной с ординатами  $X_1=1$  и  $X_2=1$  получают парциальные молярные величины соответственно первого и второго компонентов при составе, отвечающем точке касания. Для доказательства рассмотрим рис. 3. Согласно обозначениям рис. 3 можно записать

$$AB = AC - CB = AC - CD \operatorname{tg} CDB \quad (\text{III.52})$$

или

$$AB = g - X_2 \left( \frac{\partial g}{\partial X_2} \right)_{T, p} \quad (\text{III.53})$$

Так как

$$g = g_{\text{общ}} / (n_1 + n_2), \quad (\text{III.54})$$

то

$$dg = \frac{dg_{\text{общ}}(n_1 + n_2) - g_{\text{общ}}dn_1}{(n_1 + n_2)^2} = \frac{dg_{\text{общ}}}{n_1 + n_2} - \frac{g_{\text{общ}}dn_1}{(n_1 + n_2)^2} \quad (\text{III.55})$$

Дифференцирование выполнено при условии  $n_2 = \text{const}$ , так что  $X_2$  является функцией только  $n_1$ . Это означает, что состав раствора меняется только за счет изменения  $n_1$ . По определению

$$X_2 = n_2 / (n_1 + n_2) \quad (\text{III.56})$$

и в соответствии с принятым условием дифференцирования

$$dX_2 = - \frac{n_2 dn_1}{(n_1 + n_2)^2} \quad (\text{III.57})$$

Из (III.55) и (III.56) находим

$$\begin{aligned} \frac{dg}{dX_2} &= - \frac{dg_{\text{общ}}(n_1 + n_2)^2}{(n_1 + n_2)n_2 dn_1} + \frac{g_{\text{общ}}(n_1 + n_2)^2 dn_1}{(n_1 + n_2)^2 n_2 dn_1} = \\ &= - \frac{dg_{\text{общ}}(n_1 + n_2)}{n_2 dn_1} + \frac{g_{\text{общ}}}{n_2} \end{aligned} \quad (\text{III.58})$$

Подставим это в (III.53) с учетом (III.56) и (III.54):

$$\begin{aligned} AB &= g + \frac{n_2(n_1 + n_2) dg_{\text{общ}}}{(n_1 + n_2)n_2 dn_1} - \frac{n_2 g_{\text{общ}}}{(n_1 + n_2)n_2} = \\ &= g + \frac{dg_{\text{общ}}}{dn_1} - \frac{g_{\text{общ}}}{n_1 + n_2} = \frac{dg_{\text{общ}}}{dn_1} = \bar{g}_1, \end{aligned} \quad (\text{III.59})$$

что и требовалось доказать. Аналогично можно доказать, что  $FK = \bar{g}_2$ .

Расчеты п.м.в. этим методом можно делать на ЭВМ, заменяя графические построения соответствующими аналитическими операциями. Опыт показывает, что зависимость в координатах состав — свойство нередко представляет собой плавную кривую, которую удастся с достаточной точностью описать каким-либо эмпирическим уравнением, например уравнением типа степенного ряда:

$$g = aX + bX^2 + cX^3. \quad (\text{III.60})$$

Тогда графическое определение  $\bar{g}_1$  и  $\bar{g}_2$  можно заменить аналитической обработкой уравнения (III.60). После несложных выкладок получаем соотношения для расчета п. м. в. обоих компонентов раствора:

$$\bar{g}_1 = -bX^2 - 2cX^3, \quad (\text{III.61})$$

$$\bar{g}_2 = \beta - bX^2 - 2dX^3, \quad (\text{III.62})$$

где  $\beta = \left(\frac{\partial g}{\partial X}\right)_{p, T}$  — угловой коэффициент касательной.

Кроме прямого определения п. м. в. непосредственно из экспериментальных данных в практике часто используются различные методы вычисления п. м. в. одного компонента, когда соответствующая величина другого компонента известна. Такого рода расчеты основаны на интегрировании уравнения (III.31). Если, например, требуется вычислить п. м. в. растворителя ( $\bar{g}_1$ ), когда соответствующая величина для растворенного вещества ( $\bar{g}_2$ ) известна, то из (III.31) находят  $d\bar{g}_1$  и интегрируют:

$$\int d\bar{g}_1 = - \int \frac{X_2}{X_1} d\bar{g}_2. \quad (\text{III.63})$$

При графическом интегрировании известное значение  $\bar{g}_2$  откладывают по оси абсцисс, а  $X_2/X_1$  — по оси ординат.

Интегрирование несколько сложнее, когда приходится вычислять п. м. в. растворенного вещества по соответствующей величине растворителя. В этом случае вместо (III.63) имеем

$$\int d\bar{g}_2 = - \int \frac{X_1}{X_2} d\bar{g}_1. \quad (\text{III.64})$$

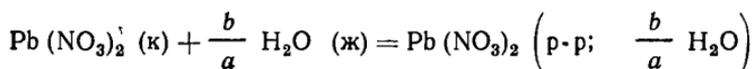
Усложнение расчетов при определении  $\bar{g}_2$  может быть связано с тем, что в бесконечно разбавленном растворе, т. е. при  $X_2 \rightarrow 0$ , необходимо экстраполировать на  $X_1/X_2 \rightarrow \infty$ .

## ГЛАВА IV

# ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРОВ

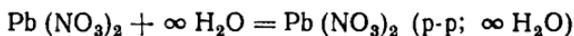
### 1. ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ И РАЗБАВЛЕНИЯ

Изменение энтальпии при переходе твердого, жидкого или газообразного вещества в раствор называют *теплотой* или *энтальпией растворения*. Различают интегральные, промежуточные и дифференциальные теплоты растворения. *Интегральной теплотой*, или энтальпией растворения, называют изменение энтальпии при растворении 1 моля вещества в некотором количестве чистого растворителя. Теплота растворения зависит от концентрации и от температуры, поэтому указание этих характеристик процесса является обязательным. Концентрацию раствора в термодинамике обычно выражают величиной разбавления, т. е. числом молей растворителя, приходившимся на 1 моль растворенного вещества, а количественные соотношения компонентов при растворении представляют термодинамическим уравнением. Так, например, растворение  $a$  молей  $Pb(NO_3)_2$  в  $b$  молях  $H_2O$  можно представить термодинамическим уравнением



Так как для данных растворителя и растворенного вещества можно приготовить, по крайней мере, в принципе, сколь угодно много различных растворов, то число интегральных теплот растворения в данной системе также может быть сколь угодно велико.

Особый интерес представляют первая интегральная энтальпия (теплота) растворения и полная энтальпия растворения. *Первой интегральной* теплотой растворения называют изменение энтальпии при растворении 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя. В результате процесса образуется бесконечно разбавленный раствор. Например, для растворения  $Pb(NO_3)_2$  это выражается схемой



*Полной интегральной* теплотой растворения называют изменение энтальпии при растворении 1 моля веще-

ства в таком количестве растворителя, которое необходимо для образования насыщенного раствора. Первая и полная интегральные теплоты растворения, как правило, различаются по величине и нередко различаются по знаку. Чем больше растворимость исследуемого вещества, тем большей разницы между первой и полной теплотами растворения можно ожидать. Для малорастворимых веществ обе величины практически будут совпадать.

*Промежуточной энтальпией* растворения называют изменение энтальпии при растворении 1 моля вещества в растворе, уже содержащем некоторое количество этого вещества. Если растворение 1 моля вещества происходит в бесконечно большом количестве раствора, тепловой эффект называют *дифференциальной энтальпией* растворения. В этом процессе концентрация раствора остается неизменной, или, точнее, возрастает на бесконечно малую величину, которой пренебрегают. Дифференциальная теплота растворения зависит от концентрации раствора. Очевидно, дифференциальная теплота растворения в чистом растворителе характеризует, по сути дела, энергетику образования бесконечно разбавленного раствора и поэтому совпадает с первой интегральной теплотой растворения. Дифференциальную теплоту растворения в насыщенном растворе, или, точнее, в растворе, концентрация которого отличается от концентрации насыщенного на бесконечно малую величину, называют последней теплотой растворения.

Как следует из приведенных определений, прямому экспериментальному измерению калориметрическим методом поддаются лишь интегральные (за исключением первой и последней) и промежуточные теплоты растворения. Первую и последнюю интегральные и все дифференциальные теплоты растворения находят путем соответствующей обработки экспериментальных данных.

*Энтальпией, или теплотой смешения*, называют изменение энтальпии при смешении двух жидкостей, отнесенное к 1 молю образовавшегося раствора, а также изменение энтальпии при смешении двух жидких растворов, отнесенное к 1 молю одного из компонентов. Если, например,  $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{инт}}(n\text{H}_2\text{O})$  — интегральная энтальпия растворения 1 моля жидкого вещества в  $n$  молях воды, то энтальпия смешения  $\Delta_{\text{mix}} H(n\text{H}_2\text{O})$ , очевидно, будет равна:

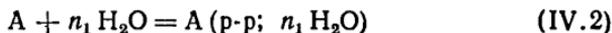
$$\Delta_{\text{mix}} H(n\text{H}_2\text{O}) = \Delta_{\text{mix}} H_{\text{инт}}(n\text{H}_2\text{O}) / (1 + n), \quad (\text{IV.1})$$

где *sol* означает растворение (от англ. solition); *mix* — смешение (от англ. mixing).

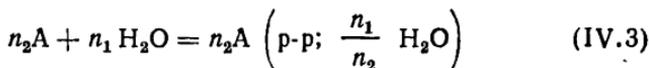
*Энтальпией разбавления*, или *разведения*, называют тепловой эффект взаимодействия раствора данной концентрации и чистого растворителя. Если раствор, содержащий 1 моль растворенного вещества, разбавляют от какой-то исходной концентрации до какой-то конечной (не бесконечно малой) концентрации, тепловой эффект называют промежуточной энтальпией разбавления или энтальпией разбавления. Если конечным состоянием при разбавлении является бесконечно разбавленный раствор, энтальпию разбавления называют интегральной.

Если к бесконечно большому количеству раствора добавляется 1 моль чистого растворителя, то тепловой эффект называют *дифференциальной теплотой разведения*. Дифференциальная теплота разбавления бесконечно разбавленного раствора, очевидно, равна нулю.

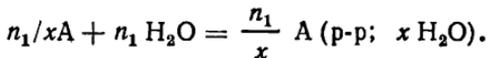
Различные теплоты растворения и разбавления связаны между собой определенными математическими зависимостями. Так, например, связь интегральных и промежуточных теплот растворения можно найти следующим образом. Пусть процесс растворения 1 моля вещества А в  $n_1$  молях  $H_2O$



характеризуется изменением энтальпии  $\Delta_{sol}H_{\text{инт}}(n_1 H_2O)$ , т. е. интегральной теплотой растворения. Этот же раствор можно получить по-другому. В том же количестве воды растворим  $n_2 = n_1/x$  молей вещества А, причем  $n_2 < 1$ , т. е.  $n_1 < x$ :



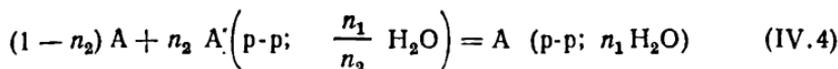
или



Тепловой эффект процесса (IV.3) также является интегральной теплотой растворения. Его величина в общем случае отличается от  $\Delta_{sol}H_{\text{инт}}(n_1 H_2O)$ , так как растворы, полученные в процессах (IV.2) и (IV.3), различаются концентрацией: в первом случае получен раствор с разведением  $n_1 H_2O$ , а во втором —  $x H_2O$ . Если  $\Delta_{sol}H_{\text{инт}, x H_2O}$  — тепловой эффект процесса (IV.3) в расчете на 1 моль растворенного вещества, то  $n_2 \cdot \Delta_{sol}H_{\text{инт}}$

$(xH_2O) = n_1/x\Delta_{sol}H_{\text{инт}}(xH_2O)$  — тепловой эффект растворения  $n_2 = n_1/x$  молей вещества А в  $n_1$  молях воды с образованием раствора, разведение которого равно  $xH_2O$ .

В образовавшийся по схеме (IV.3) раствор добавим  $(1-n_2) = (1-n_1/x)$  молей вещества А, чтобы получить такой же раствор, какой был получен по схеме (IV.2):



или

$$\left( 1 - \frac{n_1}{x} \right) A + \frac{n_1}{x} A \left( p-p; x H_2O \right) = A \left( p-p; n_1 H_2O \right).$$

Тепловой эффект процесса (IV.4) представляет собой промежуточную теплоту растворения вещества А ( $\Delta_{sol}H_{\text{пр}}$ ). Если  $\Delta_{sol}H_{\text{пр}}$  будет тепловым эффектом процесса (IV.4) в расчете на 1 моль добавленного А, то  $(1-n_2)\Delta_{sol}H_{\text{пр}} = (1-n_1/x)\Delta_{sol}H_{\text{пр}}$  будет соответствовать теплоте растворения  $(1-n_2) = (1-n_1/x)$  молей вещества А в растворе, содержащем  $n_2$  молей А и  $n_1$  молей  $H_2O$ .

Так как исходное и конечное состояние системы одинаковы, то в соответствии с первым началом термодинамики

$$\Delta_{sol}H_{\text{инт}}(n_1 H_2O) = n_2\Delta_{sol}H_{\text{инт}}(xH_2O) + (1-n_2)\Delta_{sol}H_{\text{пр}} \quad (IV.5)$$

или

$$\Delta_{sol}H_{\text{инт}}(n_1 H_2O) = n_1/x\Delta_{sol}H_{\text{инт}}(xH_2O) + (1-n_1/x)\Delta_{sol}H_{\text{пр}}.$$

Откуда для промежуточной энтальпии растворения получаем

$$\Delta_{sol}H_{\text{пр}} = \Delta_{sol}H_{\text{инт}}(n_1 H_2O) + \frac{n_2}{1-n_2} [\Delta_{sol}H_{\text{инт}}(n_1 H_2O) - \Delta_{sol}H_{\text{инт}}(xH_2O)] \quad (IV.6)$$

или

$$\Delta_{sol}H_{\text{пр}} = \Delta_{sol}H_{\text{инт}}(n_1 H_2O) + \frac{n_1}{x-n_1} [\Delta_{sol}H_{\text{инт}}(n_1 H_2O) - \Delta_{sol}H_{\text{инт}}(xH_2O)]$$

и

$$\Delta_{sol}H_{\text{пр}} = \Delta_{sol}H_{\text{инт}}(xH_2O) + \frac{\Delta_{sol}H_{\text{инт}}(n_1 H_2O) - \Delta_{sol}H_{\text{инт}}(xH_2O)}{1-n_2} \quad (IV.7)$$

или

$$\Delta_{sol}H_{\text{пр}} = \Delta_{sol}H_{\text{инт}}(x\text{H}_2\text{O}) + \frac{x}{x - n_1} [\Delta_{sol}H_{\text{инт}}(n_1\text{H}_2\text{O}) - \Delta_{sol}H_{\text{инт}}(x\text{H}_2\text{O})].$$

Уравнения (IV.6) и (IV.7) получают из (IV.5), решая его относительно  $\Delta H_{\text{пр}}$  и добавляя в правую часть с разными знаками

$$\frac{n_2}{1 - n_2} \Delta_{sol}H_{\text{инт}}(n_1\text{H}_2\text{O}) \quad \text{или} \quad \frac{1}{1 - n_2} \Delta_{sol}H_{\text{инт}}(x\text{H}_2\text{O})$$

Если концентрации растворов  $A \cdot n_1\text{H}_2\text{O}$  и  $A \cdot x\text{H}_2\text{O}$  отличаются между собой лишь на бесконечно малую величину, промежуточная энтальпия растворения переходит в дифференциальную. Таким образом, обозначив  $x - n_1 = \Delta x$ , определяем, что при  $\Delta x \rightarrow 0$ ,  $x = n_1$ , а  $\Delta_{sol}H_{\text{инт}}(x\text{H}_2\text{O}) - \Delta_{sol}H_{\text{инт}}(n_1\text{H}_2\text{O}) = d(\Delta_{sol}H_{\text{инт}})$  и уравнения (IV.6) и (IV.7) принимают вид

$$\Delta_{sol}H_{\text{диф}} = \Delta_{sol}H_{\text{инт}} - x \frac{d(\Delta_{sol}H_{\text{инт}})}{dx}, \quad (\text{IV.8})$$

где  $\Delta_{sol}H_{\text{диф}}$  — дифференциальная, а  $\Delta_{sol}H_{\text{инт}}$  — интегральная теплоты растворения при разведении  $x\text{H}_2\text{O}$  на 1 моль растворенного вещества.

Уравнение (IV.8) показывает, что если интегральная теплота не зависит от разведения, то дифференциальная теплота растворения равна интегральной. Это реализуется, например, в области очень разбавленных растворов.

Для расчета интегральной теплоты растворения уравнение (IV.8) следует проинтегрировать. После простых преобразований (IV.8) и деления на  $x^2$  получаем

$$\begin{aligned} - \frac{\Delta_{sol}H_{\text{диф}}dx}{x^2} &= \frac{xd(\Delta_{sol}H_{\text{инт}}) - \Delta_{sol}H_{\text{инт}}dx}{x^2} = \\ &= d\left(\frac{\Delta_{sol}H_{\text{инт}}}{x}\right), \end{aligned} \quad (\text{IV.9})$$

которое и интегрируем:

$$- \int_x^{\infty} \frac{\Delta_{sol}H_{\text{диф}}}{x^2} dx = \int_x^{\infty} d\left(\frac{\Delta_{sol}H_{\text{инт}}}{x}\right) = - \frac{\Delta_{sol}H_{\text{инт}}}{x}. \quad (\text{IV.10})$$

И в окончательном виде

$$\Delta_{sol}H_{инт} = x \int_x^{\infty} \frac{\Delta_{sol}H_{диф}}{x^2} dx. \quad (IV.11)$$

Уравнение (IV.11) позволяет рассчитывать интегральные энтальпии растворения по данным о дифференциальных (промежуточных). Так, например, процесс растворения жидкого диоксида азота ( $NO_2$ ) в растворах  $HNO_3-NO_2$  различной концентрации характеризуется следующими тепловыми эффектами (табл. 2).

Таблица 2

Дифференциальные и интегральные теплоты растворения  
в системе  $HNO_3-NO_2$

Мас. доля $NO_2$ , %	Разведение $x$ молей $HNO_3$ /моль $NO_2$	$-\Delta_{sol}H_{диф}$ , Дж/моль	$-\frac{\Delta_{sol}H_{диф}}{x^2}$	$\int_x^{\infty} \frac{\Delta_{sol}H_{диф}}{x^2} dx$	$-\Delta_{sol}H_{инт}$ , Дж/моль
1,26	57,21	11 300	3,453	197	11 300
1,88	38,10	10 880	7,495	297	11 300
4,47	15,60	10 790	44,338	724	11 300
7,24	9,35	10 420	119,191	1155	10 790
9,9	6,65	9 920	224,32	1611	10 710
12,3	5,21	9 410	346,67	2025	10 540
21,3	2,70	7 320	1004,1	3640	9 791
24,9	2,20	6 490	1340,9	4222	9 289
28,4	1,84	5 270	1556,6	4744	8 745
36,5	1,27	3 543	2195,7	5983	7 615
39,4	1,12	2 870	2287,9	6485	7 280
42,8	0,976	1 983	2081,7	7238	7 071
46,1	0,854	1 385	1899,0	7573	6 485
49,1	0,757	870	1518,2	7908	5 983

Вместо  $N_2O_4$  здесь взята простейшая формула  $NO_2$ , так как это не отражается на сущности расчетов. В третьей колонке табл. 2 приведены промежуточные теплоты растворения, однако концентрационные изменения при растворении  $NO_2$  были невелики, поэтому без существенной погрешности их можно считать дифференциальными.

Интеграл  $\int_x^{\infty} \frac{\Delta_{sol}H_{диф}}{x^2} dx$  находим графически

(рис. 4).

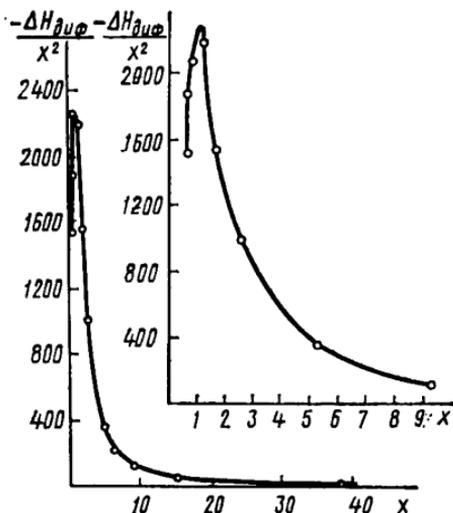
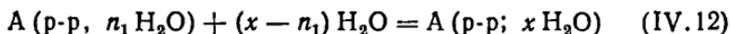


Рис. 4. Определение интегральных теплот растворения  $\text{NO}_2$

тем самым принимается, что она просто равна интегральной. Таким образом, при разведении 57,21 моль  $\text{HNO}_3$  на 1 моль  $\text{NO}_2$   $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{диф}} = \Delta_{\text{sol}}H_{\text{инт}} = -11\,300$  Дж/моль. Результаты расчетов при других разведениях см. в табл. 2.

Зависимость между энтальпиями растворения и разбавления можно установить путем аналогичных рассуждений. Рассмотрим два способа получения раствора концентрации  $A \cdot x \text{H}_2\text{O}$ . По первому способу растворим 1 моль вещества  $A$  в  $x$  молях  $\text{H}_2\text{O}$  — этот процесс характеризуется величиной  $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{инт}} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ . По второму способу сначала растворим 1 моль вещества  $A$  в  $n_1$  молях  $\text{H}_2\text{O}$ , причем  $n_1 < x$ , и определим интегральную теплоту растворения  $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{инт}}(n_1 \text{H}_2\text{O})$ , а затем к раствору добавим  $(x - n_1)$  молей  $\text{H}_2\text{O}$ :



и получим энтальпию разбавления  $\Delta_{\text{dil}}H$ , где dil означает разбавление (от англ. слова dilution).

В этих процессах конечное состояние системы было одинаковым  $[A(p\text{-r}, x \text{H}_2\text{O})]$ , поэтому в соответствии с законом Гесса

$$\Delta_{\text{dil}}H = \Delta_{\text{sol}}H_{\text{инт}}(x \text{H}_2\text{O}) - \Delta_{\text{sol}}H_{\text{инт}}(n_1 \text{H}_2\text{O}). \quad (\text{IV.13})$$

В пределах от разведения 57,21  $\text{HNO}_3$  до  $\infty \text{HNO}_3$  интеграл можно было бы вычислить, приняв величину дифференциальной теплоты растворения в этой области концентраций постоянной и вычислив  $\Delta H_{\text{диф}}/x^2$  для любых, сколь угодно больших  $x$ , а затем определить площадь под кривой. В этом, однако, нет необходимости, так как если принять, что дифференциальная теплота остается постоянной при переходе к бесконечному разбавлению,

Если  $x$  представляет собой бесконечно большое количество воды, то энтальпию разведения в уравнении (IV.13) называют интегральной. Установим теперь соотношение между энтальпией разбавления и промежуточной энтальпией растворения. Для этого выражение  $\Delta_{sol}H_{\text{инт}}(x\text{H}_2\text{O})$  из (IV.13) подставляем в (IV.5) и после небольших преобразований получаем

$$\Delta_{dil}H = \frac{x - n_1}{n_1} [\Delta_{sol}H_{\text{инт}}(n_1\text{H}_2\text{O}) - \Delta_{sol}H_{\text{пр}}]. \quad (\text{IV.14})$$

Можно также выразить  $\Delta_{sol}H_{\text{инт}}(n_1\text{H}_2\text{O})$  из (IV.13) и подставить его в (IV.5). Тогда после преобразования будем иметь

$$\Delta_{dil}H = \frac{x - n_1}{x} [\Delta_{sol}H_{\text{инт}}(x\text{H}_2\text{O}) - \Delta_{sol}H_{\text{пр}}]. \quad (\text{IV.15})$$

Практические применения уравнений (IV.5) — (IV.15) весьма разнообразны. Так, например, с помощью уравнения (IV.13) находят энтальпии растворения при очень малых или очень больших концентрациях раствора, когда прямые калориметрические измерения осуществить не удается.

## 2. КАЖУЩИЕСЯ И ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ

В соответствии с определением парциальных молярных величин

$$\left( \frac{\partial H_{\text{общ}}}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} = \bar{H}_1 \quad \text{и} \quad \left( \frac{\partial H_{\text{общ}}}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} = \bar{H}_2 \quad (\text{IV.16})$$

и согласно (III.28)

$$H_{\text{общ}} = n_1 \bar{H}_1 + n_2 \bar{H}_2, \quad (\text{IV.17})$$

где  $H_{\text{общ}}$  — полная энтальпия раствора, содержащего  $n_1$  молей растворителя и  $n_2$  молей растворенного вещества.

Однако абсолютное значение энтальпии раствора (как и энтальпии других систем) определить невозможно. Можно лишь установить, на сколько энтальпия вещества, находящегося в данном растворе, отличается от энтальпии этого вещества в другом состоянии или в другом растворе. Состояние или раствор, от которого произ-

водится отсчет, называют стандартным. Разность между парциальной молярной энтальпией (п.м.э.) компонента данного раствора и п.м.э. компонента в стандартном состоянии называют относительной парциальной молярной энтальпией (о.п.м.э.) компонента в данном растворе. В зависимости от выбора стандартного состояния различают несимметричную и симметричную системы.

В термодинамике растворов электролитов энтальпийные характеристики компонентов раствора и раствора в целом принято относить к соответствующим характеристикам бесконечно разбавленного раствора. Это несимметричная система, названная так потому, что состояния растворителя и растворенного вещества в стандартном растворе неодинаковы: растворитель находится в состоянии чистого вещества, а растворенный компонент — в состоянии бесконечно разбавленного раствора. В соответствии с определением о. п. м. э. в несимметричной системе есть разность между п. м. э. компонента данного раствора и п. м. э. компонента в бесконечно разбавленном растворе.

$$\bar{L}_1 = \bar{H}_1 - \bar{H}_1^0, \quad (IV.18)$$

$$\bar{L}_2 = \bar{H}_2 - \bar{H}_2^0, \quad (IV.19)$$

где  $\bar{L}_1$  и  $\bar{L}_2$  — относительные парциальные молярные энтальпии растворителя и растворенного вещества.

В этом же смысле можно говорить об относительной молярной энтальпии раствора в целом:

$$L_{\text{общ}} = H_{\text{общ}} - H_{\text{общ}}^0. \quad (IV.20)$$

Парциальная молярная энтальпия растворителя в бесконечно разбавленном растворе  $\bar{H}_1^0$ , очевидно, равна молярной энтальпии чистого растворителя ( $H_1^0$ ):

$$\bar{H}_1^0 = H_1^0. \quad (IV.21)$$

При бесконечном разведении также очевидно:

$$\bar{L}_1 = 0; \quad \bar{L}_2 = 0. \quad (IV.22)$$

Если энтальпию растворителя в данном растворе принять равной энтальпии чистого растворителя, то

$$H_{\text{общ}} = n_1 H_1^0 + n_2 \varphi_H, \quad (IV.23)$$

где  $\varphi_H$  — кажущаяся молярная энтальпия растворенного вещества (к.м.э.)

Так как в бесконечно разбавленном растворе

$$H_{\text{общ}}^0 = n_1 \bar{H}_1^0 + n_2 \bar{H}_2^0 \quad (\text{IV.24})$$

и

$$H_{\text{общ}}^0 = n_1 \bar{H}_1^0 + n_2 \varphi_H^0, \quad (\text{IV.25})$$

то при бесконечном разбавлении

$$\bar{H}_2^0 = \varphi_H^0, \quad (\text{IV.26})$$

т. е. в бесконечно разбавленном растворе парциальная и кажущаяся молярная энтальпии совпадают.

Сочетание уравнений (IV.17) и (IV.24) дает

$$H_{\text{общ}} - H_{\text{общ}}^0 = n_1 (\bar{H}_1 - \bar{H}_1^0) + n_2 (\bar{H}_2 - \bar{H}_2^0) \quad (\text{IV.27})$$

или, учитывая (IV.21):

$$H_{\text{общ}} - H_{\text{общ}}^0 = n_1 (\bar{H}_1 - \bar{H}_1^0) + n_2 (\bar{H}_2 - \bar{H}_2^0). \quad (\text{IV.28})$$

Аналогичная комбинация уравнений (IV.17) и (IV.25) приводит к

$$H_{\text{общ}} - H_{\text{общ}}^0 = n_2 (\varphi_H - \varphi_H^0) = n_2 \varphi_L. \quad (\text{IV.29})$$

Величину  $\varphi_L$ , равную  $\varphi_H - \varphi_H^0$ , называют относительной кажущейся молярной энтальпией. Она только знаком отличается от интегральной теплоты разведения, т. е. разведения 1 моля растворенного вещества в  $n_1/n_2$  молях растворителя до бесконечного разведения:

$$\varphi_L = - \Delta_{\text{dil}} H_{\infty}. \quad (\text{IV.30})$$

При учете соотношений (IV.18) — (IV.20) вместо (IV.28) будет

$$L_{\text{общ}} = n_1 \bar{L}_1 + n_2 \bar{L}_2 \quad (\text{IV.31})$$

или

$$L_{\text{общ}}/(n_1 + n_2) = L = X_1 \bar{L}_1 + X_2 \bar{L}_2. \quad (\text{IV.32})$$

Имея в виду (IV.29) и (IV.20), получаем

$$L_{\text{общ}} = n_1 \bar{L}_1 + n_2 \bar{L}_2 = n_2 \varphi_L. \quad (\text{IV.33})$$

Дифференцирование (IV.33) по  $n_2$  при  $p, T, n_1 = \text{const}$  дает

$$\left( \frac{\partial L_{\text{общ}}}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} = \bar{L}_2 = \varphi_L + n_2 \left( \frac{\partial \varphi_L}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1}. \quad (\text{IV.34})$$

Уравнение (IV.34) является основой различных методов определения  $\bar{L}_2$  из калориметрических данных. Вместо (IV.34) можно написать

$$\bar{L}_2 = -\Delta_{dil} H_\infty - n_2 \left( \frac{\partial \Delta_{dil} H_\infty}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} \quad (IV.35)$$

Если масса растворителя 1000 г, то число молей растворенного вещества равно моляльности и уравнение (IV.35) принимает вид

$$\bar{L}_2 = -\Delta_{dil} H_\infty - m \left( \frac{\partial \Delta H_\infty}{\partial m} \right)_{T, p} \quad (IV.36)$$

В качестве переменной вместо  $m$  часто бывает удобным взять  $m^{1/2}$ , так как эта функция часто используется в теории растворов электролитов. Уравнение (IV.36) в этом случае записывается в виде

$$\bar{L}_2 = -\Delta_{dil} H_\infty - 1/2 m^{1/2} \left( \frac{\partial \Delta_{dil} H_\infty}{\partial m^{1/2}} \right)_{p, T} \quad (IV.37)$$

так как  $d(m^{1/2}) = 1/2 m^{-1/2}$ . О.п.м.э. растворителя можно найти из уравнения (IV.33):

$$\bar{L}_1 = \frac{n_2}{n_1} (\varphi_L - \bar{L}_2) \quad (IV.38)$$

Подставляя в (IV.38)  $\bar{L}_2$  из (IV.35), получаем

$$\bar{L}_1 = \frac{n_2^2}{n_1} \left( \frac{\partial \Delta_{dil} H_\infty}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} \quad (IV.39)$$

Если масса растворителя 1000 г, то, очевидно,  $n_1 = 1000/M_1$ , где  $M_1$  — молекулярная масса растворителя и  $n_2 = m$  (моляльность). В этом случае уравнение (IV.39) переходит в

$$\bar{L}_1 = \frac{m^2 M_1}{1000} \left( \frac{\partial \Delta_{dil} H_\infty}{\partial m} \right)_{p, T} \quad (IV.40)$$

или

$$\bar{L}_1 = \frac{m^{3/2} M_1}{2000} \left( \frac{\partial \Delta_{dil} H_\infty}{\partial m^{1/2}} \right)_{p, T} \quad (IV.41)$$

В термодинамике растворов неэлектролитов часто используют так называемую симметричную систему стандартных состояний.

В симметричной системе о.п.м.э. называют разность между п. м. э. компонента данного раствора и молярной энтальпией чистого вещества:

$$\bar{L}_{i \text{ сим}} = \bar{H}_i - H_i^0. \quad (\text{IV. 42})$$

Сравнение с (IV.18) и (IV.21) показывает, что о.п.м.э. растворителя в обеих системах одинакова, так как относительная величина в этих системах относится к одному и тому же стандартному состоянию — чистому веществу.

По физическому смыслу о.п.м.э. в симметричной системе равна энтальпии растворения чистого компонента в растворе данного состава, в связи с чем о.п.м.э. иногда называют *парциальной молярной энтальпией растворения* данного компонента. Тогда относительная молярная энтальпия раствора в целом в симметричной системе будет равна изменению энтальпии при образовании раствора данного состава из чистых компонентов. При отнесении этой величины к молю образовавшегося раствора получают относительную молярную энтальпию раствора в симметричной системе.

Таким образом, величины термодинамических свойств компонентов в разных стандартных состояниях будут различны, так же как и о.п.м.э. компонентов раствора. Исключение в бинарных растворах будет, очевидно, составлять компонент, который в несимметричной системе стандартных состояний выбран в качестве растворителя. Для этого компонента, как уже отмечалось, и в симметричной и в несимметричной системах в качестве стандартного состояния выбрано состояние чистого вещества, поэтому его о.п.м.э. в обеих системах будет одинакова.

Относительная энтальпия раствора и о.п.м.э. растворенного вещества в симметричной и несимметричной системах связаны простыми соотношениями. Пусть растворителем является вода и  $\Delta_{sol}H$  — энтальпия растворения 1 моля вещества в  $n_1$  молях воды. Тогда в соответствии с определением относительной молярной энтальпии раствора в симметричной системе будем иметь

$$L_{\text{сим}} = \Delta_{sol}H / (n_1 + 1). \quad (\text{IV. 43})$$

Здесь  $L_{\text{сим}}$  относится к 1 молю раствора.

Для нахождения  $L$  в несимметричной системе ( $L_{\text{несим}}$ ) необходимы данные по энтальпии разбавления

раствора до бесконечного разведения  $[\Delta_{dil}H(\infty H_2O)]$ , так как

$$L_{\text{несим}} = -\Delta_{dil}H(\infty H_2O)/(n_1 + 1). \quad (IV.44)$$

Величина  $L_{\text{несим}}$  также относится к 1 молю раствора.

При почленном вычитании (IV.44) из (IV.43) получаем

$$L_{\text{сим}} = L_{\text{несим}} + \frac{\Delta_{sol}H(\infty H_2O)}{n_1 + 1} = L_{\text{несим}} + X_2\Delta_{sol}H(\infty H_2O), \quad (IV.45)$$

где  $\Delta_{sol}H(\infty H_2O) = \Delta_{sol}H + \Delta_{dil}H(\infty H_2O)$  — энтальпия растворения 1 моля чистого вещества с образованием бесконечно разбавленного раствора.

Запишем уравнение (IV.31) для симметричной и несимметричной систем:

$$(n_1 + 1)L_{\text{сим}} = n_1\bar{L}_{\text{сим}} + \bar{L}_{2\text{ сим}}; \quad (IV.46)$$

$$(n_1 + 1)L_{\text{несим}} = n_1\bar{L}_{\text{несим}} + \bar{L}_{2\text{ несим}}.$$

Раствор содержит 1 моль растворенного вещества в  $n_1$  молях растворителя.

Изменение энтальпии при переходе раствора из одного стандартного состояния в другое будет равно разности энтальпий в этих состояниях:

$$(n_1 + 1)(L_{\text{сим}} - L_{\text{несим}}) = \bar{L}_{2\text{ сим}} - \bar{L}_{2\text{ несим}}. \quad (IV.47)$$

Сравнивая с (IV.45), видим, что разность о.п.м.э. растворенного вещества в симметричной и несимметричной системах стандартных состояний равна энтальпии растворения чистого вещества с образованием бесконечно разбавленного раствора:

$$L_{2\text{ сим}} - L_{2\text{ несим}} = \Delta_{sol}H(\infty H_2O). \quad (IV.48)$$

Рассмотрим в качестве практического примера расчет о.п.м.э. в этанольно-водных растворах методом пересечений в его аналитическом варианте. Найденные по уравнению (IV.43) значения относительных энтальпий исследуемых растворов при 298,15 К были обработаны на ЭВМ для определения численных значений коэффициентов уравнения типа (III.60):

$$L = aX + bX^2 + cX^3 + \dots \quad (IV.49)$$

Расчет показал, что зависимость  $L_{\text{сим}}$  от состава раствора в исследуемой системе с достаточно высокой точностью передается уравнением

$$L_{\text{сим}} = -8,8672X + 33,5548X^2 - 44,7014X^3 + 20,1510X^4. \quad (\text{IV.50})$$

Расчитанные по уравнению (IV.50) значения  $L_{\text{сим}}$  для округленных значений  $X$ , а также по уравнениям типа (III.61) и (III.62) о.п.м.э. компонентов в симметричной системе приведены в табл. 3.

Таблица 3

Относительные парциальные молярные энтальпии  
в водно-этанольных растворах при 298,15К (в кДж/моль)

$X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	$-L_{\text{сим}}$	$\frac{\partial L_{\text{сим}}}{\partial X} = \beta$	$-\bar{L}_{\text{сим}}(\text{H}_2\text{O})$	$\bar{L}_{\text{сим}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$
0,95	0,0530	2,9657	2,8708	0,0949
0,90	0,1671	1,6674	1,6680	-0,0006
0,85	0,2268	0,7866	0,8956	-0,1090
0,80	0,2518	0,2630	0,4624	-0,1994
0,75	0,2582	0,0362	0,2855	-0,2493
0,70	0,2594	0,0456	0,2915	-0,2459
0,65	0,2657	0,2309	0,4159	-0,1850
0,60	0,2844	0,5315	0,6034	-0,0719
0,55	0,3198	0,8871	0,8078	0,0793
0,50	0,3731	1,2371	0,9917	0,2454
0,45	0,4425	1,5211	1,1270	0,3941
0,40	0,5231	1,6786	1,1946	0,4843
0,35	0,6072	1,6493	1,1845	0,4540
0,30	0,6839	1,3726	1,0957	0,2767
0,25	0,7394	0,7881	0,9364	-0,1489
0,20	0,7566	-0,1646	0,7237	-0,8883
0,15	0,7158	-1,5461	0,4839	-2,0300
0,10	0,5939	-3,4167	0,2522	-3,6689
0,05	0,3649	-5,8369	0,0731	-5,9100
0,01	0,0854	-8,2094	0,0033	-8,2127

Интересным примером для иллюстрации методов расчета парциальных молярных величин является система  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ . Оба компонента этой системы смешиваются в любых отношениях, поэтому при расчете о.п.м.э. компонентов во всей области концентраций от 0 до 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  целесообразно подходить с точки зрения симметричной системы стандартных состояний, т. е. принять в качестве стандартного состояния для  $\text{H}_2\text{O}$  жидкую воду, а для  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — чистую 100%-ную серную кислоту. Вместе с тем в области малых концентраций  $\text{H}_2\text{SO}_4$  эту систему часто рассматривают как водный раствор электролита на основе обычно используемой в таких случаях несимметричной системы.

Опираясь на данные справочника «Термические константы веществ», были рассчитаны теплоты растворения  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в воде и с по-

мощью ЭВМ найдены численные значения коэффициентов уравнения типа (IV.49):

$$L_{\text{сим}} = -74,864X + 108,403X^2 - 30,966X^3. \quad (\text{IV.51})$$

При выборе уравнения (IV.51) преследовались чисто иллюстративные цели и не ставилась задача достигнуть максимально возможной точности за счет, например, увеличения числа членов полинома.

Рассчитанные по уравнению (IV.51) значения  $L_{\text{сим}}$  для округленных величин  $X$  и значения о. п. м. э. по уравнениям типа (III.69) и (III.71)  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в симметричной системе стандартных состояний приведены в табл. 4. Для определения  $L_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  в несимметричной системе (считая воду растворителем) из значения  $L_{\text{H}_2\text{SO}_4}(\text{сим})$  в соответствии с (IV.48) следует вычесть энтальпию растворения 100%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в воде с образованием бесконечно разбавленного раствора  $[\Delta_{\text{sol}}H(\infty\text{H}_2\text{O})] = -98,818$  кДж/моль. О. п. м. э. воды, как уже отмечалось, будет одинакова в обеих системах.

Таблица 4

Относительные парциальные молярные энтальпии компонентов в водных растворах серной кислоты при 298,15К (в кДж/моль)

$X_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$-L_{\text{сим}}$	$L_{\text{сим}}(\text{H}_2\text{O})$	$L_{\text{сим}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$	$X_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$-L_{\text{сим}}$	$L_{\text{сим}}(\text{H}_2\text{O})$	$L_{\text{сим}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$
0,85	4,330	40,263	-2,042	0,40	14,585	13,380	16,389
0,80	6,368	37,669	-1,423	0,35	14,251	10,623	20,986
0,75	8,234	34,849	-0,636	0,30	13,539	8,293	26,267
0,70	9,908	31,878	0,448	0,25	12,427	5,807	32,275
0,65	11,368	28,794	1,983	0,20	10,887	3,841	39,062
0,60	12,581	25,648	3,870	0,15	8,895	2,230	46,664
0,55	13,535	22,489	6,213	0,10	6,435	1,021	55,145
0,50	14,205	19,359	9,046	0,05	3,477	0,264	64,522
0,45	14,560	16,309	12,422				

Некоторый интерес представляет вывод соотношения, связывающего о.п.м.э. с моляльностью раствора на основе коэффициентов уравнения (IV.49). Такое уравнение позволит, например, рассчитывать о.п.м.э. компонента раствора при заданной моляльности, а не  $X$ . Подставив в (IV.49) соответствующее выражение из табл. 1 для перехода от молярной доли  $X$  к моляльности  $m$ , которое для водных растворов имеет вид

$$X_2 = m / (55,51 + m), \quad (\text{IV.52})$$

и учета (IV.45), получаем

$$L_{\text{несим}} = [a - \Delta_{\text{sol}} H(\infty \text{H}_2\text{O})] \frac{m}{55,51 + m} + b \left( \frac{m}{55,51 + m} \right)^2 + c \left( \frac{m}{55,51 + m} \right)^3. \quad (\text{IV.53})$$

Предполагается, что значения коэффициентов  $a$ ,  $b$  и  $c$  вычислены при обработке экспериментальных данных на основе симметричной системы стандартных состояний. Умножив обе части уравнения (IV.53) на  $(55,51 + m)/m$ , можно видеть, что, согласно соотношению (IV.32), левая часть полученного выражения представляет собой относительную кажущуюся молярную энтальпию растворенного вещества  $\varphi_L$ :

$$\frac{L_{\text{несим}} (55,51 + m)}{m} = \frac{L_{\text{общ}}}{m} = \varphi_L = a - \Delta_{\text{sol}} H(\infty \text{H}_2\text{O}) + b \frac{m}{55,51 + m} + c \left( \frac{m}{55,51 + m} \right)^2. \quad (\text{IV.54})$$

При дифференцировании (IV.54) по  $m$  получаем

$$\frac{\partial \varphi_L}{\partial m} = b \frac{55,51}{(55,51 + m)^2} + 2c \frac{55,51 m}{(55,51 + m)^3}. \quad (\text{IV.55})$$

Подставляем (IV.54) и (IV.55) в (IV.34), имея в виду, что в данном случае  $n_2 = m$ :

$$\bar{L}_2 (\text{несим}) = [a - \Delta_{\text{sol}} H(\infty \text{H}_2\text{O})] + b \frac{m}{55,51 + m} \left[ 1 + \frac{55,51}{55,51 + m} \right] + c \left( \frac{m}{55,51 + m} \right)^2 \left( 1 + 2 \frac{55,51}{55,51 + m} \right). \quad (\text{IV.56})$$

В практике нередки случаи, когда о.п.м.э. или какое-либо другое парциальное молярное свойство одного компонента находят по известным значениям этого свойства второго компонента. Для этой цели обычно используется уравнение Гиббса — Дюгема.

Рассчитаем в качестве примера о.п.м.э. воды в растворах серной кислоты по данным об о.п.м.э.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в этих растворах из табл. 4.

Расчет основан на интегрировании уравнения типа (III.63):

$$\int d\bar{L}_1 = - \int \frac{X_2}{X_1} d\bar{L}_2.$$

Интеграл  $\int \frac{X_2}{X_1} d\bar{L}_2$  равен площади, ограниченной кривой в координатах  $X_2/X_1 - \bar{L}_2$ , осью абсцисс и ординатой, характеризующей заданную точку, т. е. заданный состав раствора (рис. 5). При  $X \rightarrow 0$  или  $\frac{X_2}{X_1} \rightarrow 0$  в несимметричной системе стандартных состояний, по определению  $L_{2(\text{несим})} = 0$ , так же как и  $L_{1(\text{несим})} = 0$ . В этих условиях в симметричной системе в соответствии с (IV.48)  $L_{2(\text{сим})} \rightarrow \Delta_{\text{sol}}H(\infty \text{H}_2\text{O})$ , т. е. в случае растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $L_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{сим})} \rightarrow -98,818$  кДж/моль, что и определяет  $L_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ , когда берется нижний предел интегрирования ( $X=0$ ). Верхний предел зависит от заданного состава раствора. Некоторые результаты графического интегрирования по данным рис. 5 приведены в табл. 5.

Таблица 5

Расчет  $\bar{L}_{\text{H}_2\text{O}}$  по данным об  $\bar{L}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  (см. рис. 5), Дж/моль

$X_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$\bar{L}_{\text{H}_2\text{O}}^*$ , Дж/моль	$\bar{L}_{\text{H}_2\text{O}_4}^{**}$ , Дж/моль	$X_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$\bar{L}_{\text{H}_2\text{O}}^*$ , Дж/моль*	$\bar{L}_{\text{H}_2\text{O}}^{**}$ , Дж/моль
0,10	1088	1021	0,40	13 240	13 380
0,20	3724	3841	0,50	19 160	19 360
0,30	8160	8290	0,60	25 520	25 640

\* Получены графическим интегрированием (рис. 5).

\*\* Взяты из табл. 4.

Как можно видеть, величины  $L_{\text{H}_2\text{O}}$ , полученные по уравнению Гиббса—Дюгема и по результатам прямого расчета (см. табл. 4), совпадают вполне удовлетворительно. Вычисление  $L_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  по данным об  $L_{\text{H}_2\text{O}}$  проводится аналогично.

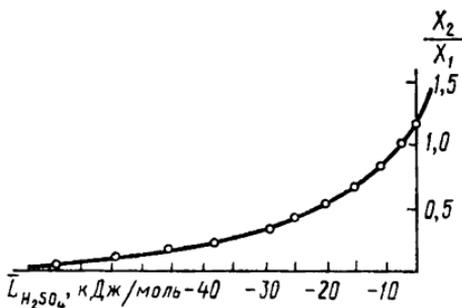


Рис. 5. Определение  $L_{\text{H}_2\text{O}}$  по данным о  $L_{\text{H}_2\text{SO}_4}$

Нередко в расчетах используется уравнение, связывающее парциальную молярную энтальпию растворенного вещества и производную по температуре парциального молярного изобарного потенциала:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\bar{G}_2}{T} \right) \right]_{p, m} = - \frac{\bar{H}_2}{T^2}. \quad (\text{IV.57})$$

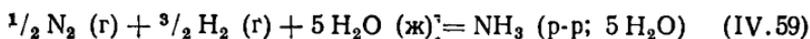
Уравнение (IV.57) получается как частный случай (II.21), имея в виду (III.14) и (III.15), выражающие применимость термодинамических соотношений для парциальных молярных величин. Для растворителя аналогично

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\bar{G}_1}{T} \right) \right]_{p, m} = - \frac{\bar{H}_1}{T^2}. \quad (\text{IV.58})$$

### 3. ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРОВ

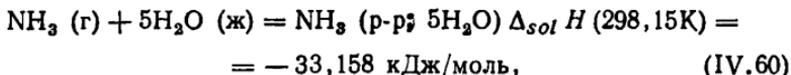
Энтальпию образования раствора, содержащего 1 моль вещества А в  $n$  молях растворителя, можно определить как изменение энтальпии при образовании 1 моля растворимого вещества А из простых веществ, взятых в стехиометрическом соотношении при стандартных условиях и заданного количества растворителя, при этом энтальпии образования простых веществ и растворителя принимаются равными нулю. Приведенное определение не лишено некоторых недостатков, однако оно является достаточно универсальным и не допускает двойственного толкования. Так же, как энтальпию образования индивидуальных веществ, энтальпию образования растворов обозначают символом  $\Delta_f H^0$  (298,15 К) (см. с. 30), указывая рядом с этим символом состав раствора. Состав раствора обычно характеризуют величиной разведения, т. е. числом молей растворителя и других компонентов раствора, приходящимся на 1 моль растворенного вещества. Так, например, энтальпия образования 16,90%-ного водного аммиака равна  $\Delta_f H^0$  ( $\text{NH}_3$ , р-р; 5 $\text{H}_2\text{O}$ , 298,15К) = -79,350 кДж/моль.

В соответствии с данным определением эта величина характеризует изменение энтальпии при образовании раствора, содержащего 1 моль  $\text{NH}_3$  и 5 моль воды, из 0,5 моль газообразного азота, 1,5 моль газообразного водорода и 5 моль жидкой воды при 25°C и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па (1 атм):



Энтальпии образования растворов обычно находят из экспериментальных данных по энтальпиям растворения

и разбавления. Так, в рассматриваемом случае энтальпию образования раствора аммиака можно рассчитать по интегральной энтальпии растворения  $\text{NH}_3$ :



$$\begin{aligned} \Delta_f H^0 (\text{NH}_3, \text{р-р}; 5\text{H}_2\text{O}, 298,15\text{K}) &= \Delta_{\text{sol}} H (298,15\text{K}) + \\ + \Delta_f H^0 (\text{NH}_3, \text{г}, 298,15\text{K}) &= -33,158 - 46,19 = \\ &= -79,35 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (\text{IV.61})$$

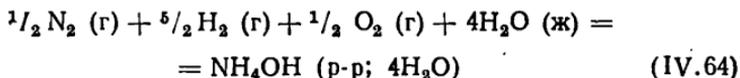
Наряду с рассмотренным подходом к энтальпии образования раствора нередкими бывают случаи, когда особый интерес вызывает энтальпия образования вещества, полученного в результате растворения. Расчет в таких случаях опирается на некоторое химическое уравнение взаимодействия вещества А с растворителем или другим компонентом раствора, и в определении понятия «энтальпия образования» будет фигурировать уже не растворяемое, а растворенное вещество. Состав продуктов, образующихся в растворе, находится специальным исследованием. Так, например, для процесса растворения газообразного аммиака в воде вместо (IV.60) можно записать



и, следовательно,

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0 (\text{NH}_4\text{OH}, \text{р-р}; 4\text{H}_2\text{O}, 298,15\text{K}) &= \Delta_{\text{sol}} H (298,15\text{K}) + \\ + \Delta_f H^0 (\text{NH}_3, \text{г}, 298,15\text{K}) + \Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298,15\text{K}) &= \\ = -33,158 - 46,19 - 285,830 &= -365,18 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (\text{IV.63})$$

Теплота растворения ( $\Delta_{\text{sol}} H (298,15 \text{ K}) = -33,158$  кДж/моль), входящая в уравнения (IV.61) и (IV.63), естественно, является одной и той же величиной — она определяется экспериментально и не зависит от тех или иных представлений о химизме процесса растворения. Согласно определению энтальпии образования величина  $\Delta_f H^0 (\text{NH}_4\text{OH}, \text{р-р}, 4\text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K})$  характеризует изменение энтальпии в процессе



при 298,15 К и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па (1 атм). Сочетание уравнений (IV.61) и (IV.63) дает

$$\Delta_f H^0(\text{NH}_4\text{OH}, \text{p-p}; 4\text{H}_2\text{O}, 298,15\text{K}) = \Delta_f H^0(\text{NH}_3, \text{p-p}; 5\text{H}_2\text{O}, 298,15\text{K}) + \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298,15\text{K}). \quad (\text{IV.65})$$

При решении некоторых специальных задач нередко приходится определять энтальпию растворения вещества не в чистом растворителе, а в растворе, содержащем то или иное количество кислоты, щелочи, нейтрального электролита и т. д. Энтальпии растворения в таких растворах также используются для расчета энтальпий образования.

Рассмотрим в качестве примера возможные подходы к обработке экспериментальных данных по теплотам растворения жидкого  $\text{TiCl}_4$  в водных растворах минеральных кислот. Хотя известно, что  $\text{TiCl}_4$  в водных растворах диссоциирует, гидролизуется и т. д., эти данные можно обработать термодинамически совершенно строго без привлечения каких-либо представлений о химизме протекающих процессов и получить энтальпии образования растворов  $\text{TiCl}_4$  в соответствующих растворителях. Так, если  $\Delta_{sol}H$  — энтальпия растворения 1 моля жидкого  $\text{TiCl}_4$  в таком количестве раствора 3 н.  $\text{HClO}_4$ , что моляльная концентрация титана равна  $m_{\text{TiCl}_4}$ , то, очевидно,

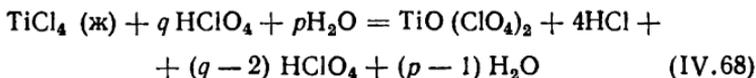
$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{TiCl}_4, \text{p-p}; q \text{HClO}_4, p \text{H}_2\text{O}, 298,15\text{K}) = \\ = \Delta_{sol}H(298,15\text{K}) + \Delta_f H^0(\text{TiCl}_4, \text{ж}, 298,15\text{K}), \end{aligned} \quad (\text{IV.66})$$

разведение по кислоте равно

$$\begin{aligned} q_{\text{HClO}_4} = \frac{\% \text{HClO}_4 \cdot 10}{M_{\text{HClO}_4} m_{\text{TiCl}_4}} = \frac{2,573}{m_{\text{TiCl}_4}}; \text{ а по воде} \\ p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000 - \% \text{HClO}_4 \cdot 10}{M_{\text{H}_2\text{O}} m_{\text{TiCl}_4}} = \frac{41,20}{m_{\text{TiCl}_4}}. \end{aligned} \quad (\text{IV.67})$$

Иногда концентрацию раствора выражают не разведением по каждому компоненту, а в единицах нормальности или моляльности. Так, в данном случае левую часть уравнения (IV.66) можно было бы представить как  $\Delta_f H^0(\text{TiCl}_4, \text{p-p}, \text{моляльность } m \text{ в 3 н. HClO}_4, 298,15 \text{ K})$ .

Данные по теплотам растворения  $\text{TiCl}_4$  в растворах минеральных кислот можно обработать также с учетом химических процессов, протекающих при растворении. Если процесс растворения представить простейшей схемой



то, очевидно:

$$\Delta_f H^0 [\text{TiO} (\text{ClO}_4)_2, p-p; (q - 2) \text{HClO}_4; (p - 1) \text{H}_2\text{O}; \\ 4 \text{HCl}, 298, 15 \text{K}] = \Delta_{\text{sol}} H (298, 15 \text{K}) + \Delta_f H^0 (\text{TiCl}_4, \text{ж}, 298, 15 \text{K}) + \\ + q \Delta_f H^0 \left[ \text{HClO}_4, p-p; \frac{p}{q} = 16 \text{H}_2\text{O}, 298, 15 \text{K} \right] + \\ + p \Delta_f H^0 \left[ \text{H}_2\text{O}, p-p; \frac{q}{p} = 0,0625 \text{HClO}_4, 298, 15 \text{K} \right] - \\ - 4 \Delta_f H^0 \left[ \text{HCl}, p-p; \frac{p-1}{4} \text{H}_2\text{O}; \frac{q-2}{4} \text{HClO}_4; \frac{1}{4} \text{TiO} (\text{ClO}_4)_2, \right. \\ \left. 298, 15 \text{K} \right] - (q - 2) \Delta_f H^0 \left[ \text{HClO}_4, p-p; \frac{p-1}{q-2} \text{H}_2\text{O}, \frac{4}{q-2} \text{HCl}; \right. \\ \left. \frac{1}{q-2} \text{TiO} (\text{ClO}_4)_2, 298, 15 \text{K} \right] - (p - 1) \Delta_f H^0 \left[ \text{H}_2\text{O}, p-p; \right. \\ \left. \frac{q-2}{p-1} \text{HClO}_4, \frac{1}{p-1} \text{TiO} (\text{ClO}_4)_2; \frac{4}{p-1} \text{HCl}, 298, 15 \text{K} \right]. \quad (\text{IV.69})$$

Уравнение (IV.69) можно несколько упростить. Возможности упрощения будут определяться главным образом различием между  $p/q$  и  $(p-1)/(q-2)$ , т. е. концентрацией продуктов реакции. В соответствии с (IV.67)

$$q - 2 = \frac{2,573}{m} - 2 = \frac{2,573 - 2m}{m} \quad \text{и} \quad (p - 1) = \frac{41,20}{m} - 1 = \\ = \frac{41,20 - m}{m}, \quad (\text{IV.70})$$

т. е.

$$\frac{p-1}{q-2} = \frac{41,20 - m}{2,573 - 2m}.$$

Соотношения (IV.67) и (IV.70) показывают, что при  $m \leq 0,01$  можно принять  $(p-1)/(q-2) = \sim p/q$  как вполне допустимое и упростить уравнение (IV.69) в применении к разбавленным растворам по титану. Кроме того, опыт показывает, что если концентрация продуктов реакции достаточно мала, энтальпии образования основных компонентов раствора заметно не изменяются. В данном случае это будет означать, что

$$\Delta_f H^0 \left[ \text{HClO}_4, \text{p-p}; \frac{p-1}{q-2} \text{H}_2\text{O}; \frac{4}{q-2} \text{HCl}; \right. \\ \left. \frac{1}{q-2} \text{TiO}(\text{ClO}_4)_2, 298, 15\text{K} \right] = \Delta_f H^0 \left[ \text{HClO}_4, \text{p-p}; \right. \\ \left. \frac{p}{q} = 16\text{H}_2\text{O}, 298, 15\text{K} \right]; \quad (\text{IV.71})$$

$$\Delta_f H^0 \left[ \text{H}_2\text{O}, \text{p-p}; \frac{q-2}{p-1} \text{HClO}_4; \frac{4}{p-1} \text{HCl}; \right. \\ \left. \frac{1}{p-1} \text{TiO}(\text{ClO}_4)_2, 298, 15\text{K} \right] = \Delta_f H^0 \left[ \text{H}_2\text{O}, \text{p-p}; \right. \\ \left. \frac{q}{p} = 0,0625 \text{HClO}_4, 298, 15\text{K} \right]. \quad (\text{IV.72})$$

В сомнительных случаях справедливость равенств типа (IV.71) или (IV.72) легко проверить экспериментально и внести необходимые поправки.

Учитывая схему (IV.68) и последние соотношения, из уравнения (IV.69) получаем

$$\Delta_f H^0 [\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2, \text{p-p}; (q-2) \text{HClO}_4; (p-1) \text{H}_2\text{O}; 4\text{HCl}, \\ 298, 15\text{K}] = \Delta_{\text{sol}} H (298, 15\text{K}) + \Delta_f H^0 (\text{TiCl}_4, \text{ж}, 298, 15\text{K}) + \\ + 2\Delta_f H^0 \left[ \text{HClO}_4, \text{p-p}; \frac{p}{q} = 16\text{H}_2\text{O}, 298, 15\text{K} \right] + \\ + \Delta_f H^0 \left[ \text{H}_2\text{O}, \text{p-p}; \frac{q}{p} = 0,0625\text{HClO}_4, 298, 15\text{K} \right] - \\ - 4\Delta_f H^0 \left[ \text{HCl}, \text{p-p}; \frac{p-1}{4} \text{H}_2\text{O}, \frac{q-2}{4} \text{HClO}_4, 298, 15\text{K} \right]. \quad (\text{IV.73})$$

Входящая в уравнение (IV.73) энтальпия образования воды в растворе кислоты  $\Delta_f H$  ( $\text{H}_2\text{O}$ , p-p, 0,0625  $\text{HClO}_4$ , 298,15 K) отличается от энтальпии образования жидкой воды на величину относительной парциальной молярной энтальпии воды в данном растворе:

$$\Delta_f H^0 [\text{H}_2\text{O}, \text{p-p}; 0,0625 \text{HClO}_4, 298, 15\text{K}] = \\ = \Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298, 15\text{K}) + \bar{L}_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (\text{IV.74})$$

В бесконечно разбавленном или стандартном растворе  $\bar{L}_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ , в разбавленных растворах  $\bar{L}_{\text{H}_2\text{O}}$  также близ-

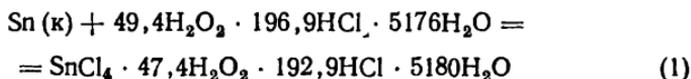
ко к нулю и использование в расчетах  $\Delta_f H^0$  ( $\text{H}_2\text{O}$ , ж, 298,15 К) вместо  $\Delta_f H^0$  ( $\text{H}_2\text{O}$ , р-р; 298,15 К) в таких растворах не вызывает заметной погрешности. Однако в концентрированных растворах электролитов величина  $L_{\text{H}_2\text{O}}$  является существенной и пренебрегать ею недопустимо. Так, например, при разведении  $\text{HClO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$   $L_{\text{H}_2\text{O}} = -8,033$  кДж/моль, а при  $\text{HClO}_4 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$   $L_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0126$  кДж/моль. При этом не следует упускать из виду, что термодинамически вполне строгое и однозначное уравнение (IV.68) в химическом отношении осталось недостаточно обоснованным. В качестве продукта реакции, формально говоря, можно было бы с одинаковым успехом указать не  $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ , а  $\text{TiOCl}_2$  или  $\text{TiOClClO}_4$ , или их смесь.

Схема с образованием перхлората титанила оказывается несколько более предпочтительной, так как устойчивость хлоридных комплексов титанила невелика, а концентрация перхлората в растворе оказывается на несколько порядков больше концентрации хлорида. Это, однако, не может явиться решающим доводом, так как все участники данной реакции в растворе диссоциированы почти нацело. Приведенные соображения показывают, почему во многих случаях термохимии предпочитают оперировать с уравнениями типа (IV.66), а не (IV.73). Расчет энтальпии образования растворов по уравнениям типа (IV.66) не требует сведений о химизме процесса растворения и вместе с тем полученные на основании таких уравнений результаты представляют значительный интерес и существенно обогащают термохимию. Это не означает, конечно, что состав соединений, образующихся в растворе, не представляет интереса для термохимии. Эти вопросы вызывают большой интерес, однако возможности расчета в основном определяются не калориметрическими данными, а надежностью констант равновесия, без которых вообще невозможна однозначная интерпретация многих термохимических данных, например расчет энтальпий реакций ступенчатого комплексообразования в растворе. Особое значение в термохимии растворов имеет вопрос о стандартных энтальпиях образования отдельных ионов (см. гл. X).

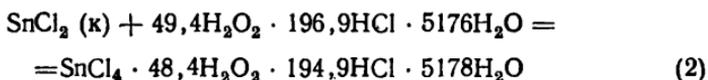
#### 4. РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ ПО ЭНТАЛЬПИИ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ В РАСТВОРЕ

Из закона Гесса следует, что если в результате различных процессов две разные исходные системы образуют одинаковые конечные продукты, то разность между значениями тепловых эффектов этих процессов равна теплоте перехода первой системы во вторую. Применение этого следствия позволяет определить энтальпию образования многих жидких и кристаллических веществ.

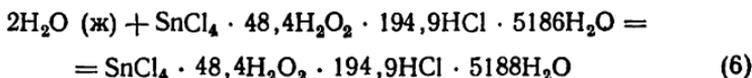
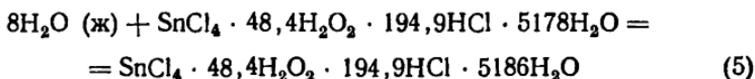
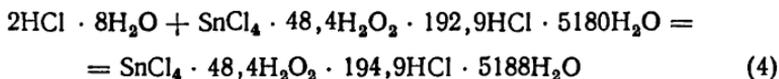
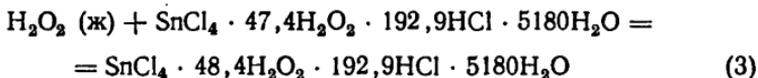
Так, например, энтальпии образования хлоридов олова могут быть рассчитаны на основании следующих калориметрических измерений. В первой серии определяется энтальпия растворения металлического олова в солянокислых растворах пероксида водорода. Термохимическое уравнение реакции растворения, например 0,0542 г олова в 44,96 см<sup>3</sup> раствора, содержащего 2 н. HCl и 1,5%-ную H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, записывается следующим образом:



Во второй серии опытов измеряется энтальпия взаимодействия исследуемого хлорида, например SnCl<sub>2</sub>, с тем же исходным раствором. Навеска кристаллического SnCl<sub>2</sub> подбирается таким образом, чтобы концентрация по олову была такой же, как в первой серии:



Теперь необходимо учесть разницу в состоянии конечных растворов, полученных в результате реакций (1) и (2). Для этого требуется определить следующие тепловые эффекты:



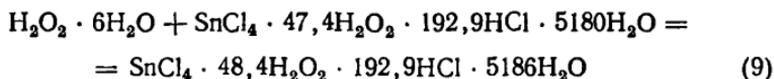
Алгебраическое суммирование уравнений (1) — (6) дает



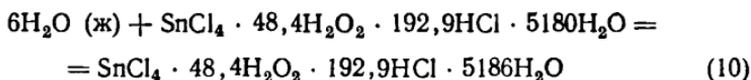
В уравнение (7) необходимо ввести уточнение, связанное с тем, что в численное значение стандартной энтальпии образования вещества в растворе не входит энтальпия образования растворителя, т. е., например, энтальпия образования раствора  $\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  не включает энтальпию образования  $n\text{H}_2\text{O}$ . По этой причине 8 моль воды, вносимые как растворитель, вместе с 2 моль  $\text{HCl}$  по схеме (4) существенно отличаются от воды, образовавшейся в результате реакции. Учитывая эту разницу, вместо уравнения (7) следует записать

$$\text{Sn} (\kappa) + \text{H}_2\text{O}_2 (\text{ж}) + 2\text{HCl} (\text{p-p}; 4\text{H}_2\text{O}) = \text{SnCl}_2 (\kappa) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) \quad (8)$$

Переход от схемы (7) к (8) можно дополнительно пояснить следующим рассуждением. Если бы, например, вместо теплового эффекта процесса (3), в котором происходит взаимодействие жидкого пероксида водорода с раствором, был бы измерен тепловой эффект аналогичного процесса с участием раствора пероксида водорода:



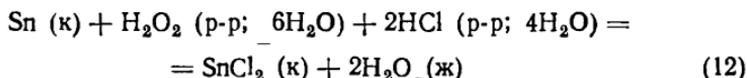
то это вызвало бы необходимость определения еще одного теплового эффекта:



Тогда алгебраическое суммирование (1), (2), (4), (6) и (9), (10) приводит вместо (7) к



С учетом воды, выступающей в качестве растворителя, оно превращается в



Изменение энтальпии в этом процессе равно

$$\Delta_r H_{12} = \Delta_r H_1 - \Delta_r H_2 + \Delta_r H_4 - \Delta_r H_5 - \Delta_r H_6 + \Delta_r H_9 - \Delta_r H_{10}. \quad (13)$$

Отсюда может быть рассчитана стандартная энтальпия образования кристаллического  $\text{SnCl}_2$ :

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0 (\text{SnCl}_2, \kappa, 298,15\text{K}) = \Delta_r H_{12} (298,15\text{K}) + \Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}_2, \text{p-p}; \\ 6\text{H}_2\text{O}, 298,15\text{K}) + 2\Delta_f H^0 (\text{HCl}, \text{p-p}; 4\text{H}_2\text{O}, 298,15\text{K}) - \\ - 2\Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298,15\text{K}). \end{aligned} \quad (14)$$

Эта же величина, разумеется, может быть найдена и на основании схемы (8), полученной при алгебраическом суммировании уравнений (1)—(6). Тепловой эффект суммарного процесса (8) рассчитывается по уравнению

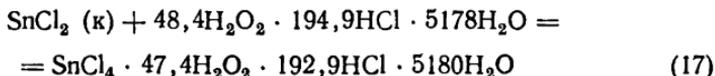
$$\Delta_r H_8 = \Delta_r H_1 - \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3 + \Delta_r H_4 - \Delta_r H_5 - \Delta_r H_6, \quad (15)$$

откуда стандартная энтальпия образования кристаллического  $\text{SnCl}_2$

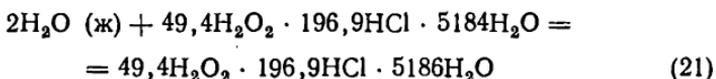
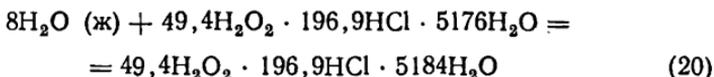
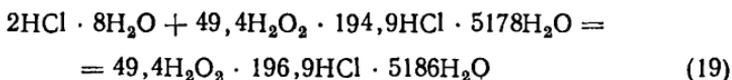
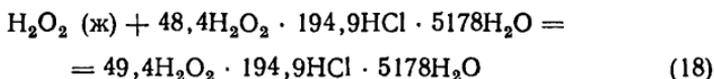
$$\begin{aligned} \Delta_f H^0 (\text{SnCl}_2, \text{к}, 298,15\text{K}) &= \Delta_f H_8 (298,15\text{K}) + \Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}_2, \text{ж}, \\ &298,15\text{K}) + 2\Delta_f H^0 (\text{HCl}, \text{р-р}; 4\text{H}_2\text{O}, 298,15\text{K}) - \\ &- 2\Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298,15\text{K}). \end{aligned} \quad (16)$$

В пределах ошибки опыта результат определения, естественно, будет один и тот же.

Если реакцию типа (2) проводить так, чтобы в результате калориметрического опыта получался раствор такого же состава, как и в результате реакции (1), то система термохимических уравнений (3)—(6) несколько меняется. В соответствии с высказанным условием приведем реакцию окисления  $\text{SnCl}_2$  (к) не по схеме (2), а по (17):

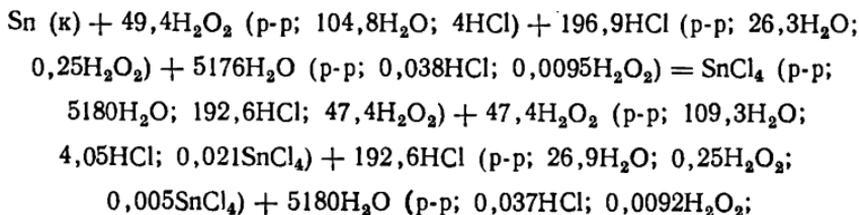


Для выполнения расчетов в этом случае необходимо учесть разницу в состоянии исходных растворов в процессах (1) и (17). Схема соответствующих термохимических уравнений будет иметь следующий вид:



Алгебраическое суммирование (1) и (17) — (21) дает (7) так же, как в первом случае. С теми же оговорками получаем (8) и по схеме (16) — стандартную энтальпию образования  $\text{SnCl}_2$  (к).

В литературе можно встретить и другие способы написания термохимических уравнений. Иногда концентрацию каждого компонента раствора выражают числом молей всех остальных веществ, приходящимся на 1 моль характеризуемого соединения. При таком способе записи, например, термохимическое уравнение (1) превращается в



$$1,93 \cdot 10^{-4} \text{SnCl}_4).$$

(22)

В уравнении (22) запись, например,  $\text{Sn (к)} + 49,4\text{H}_2\text{O}_2$  (р-р;  $104,8\text{H}_2\text{O}$ ;  $4\text{HCl}$ ) означает, что на 1 моль  $\text{Sn}$  берется 49,4 моль  $\text{H}_2\text{O}_2$ , причем в растворе на каждый моль  $\text{H}_2\text{O}_2$  приходится 104,8 моль  $\text{H}_2\text{O}$  и 4 моль  $\text{HCl}$ . Перейти от (1) к (22) и наоборот можно путем очевидных несложных расчетов, не нуждающихся в пояснении.

Энтальпия образования каждого компонента находится по данным о теплотах растворения или разбавления, как это описано в предыдущем разделе. Так, например, энтальпия образования солянокислого раствора пероксида водорода может быть определена по теплоте растворения жидкого  $\text{H}_2\text{O}_2$  или ее концентрированного раствора в соответствующем растворе соляной кислоты, чтобы получить раствор заданной концентрации по всем компонентам. Энтальпия образования исходного  $\text{H}_2\text{O}_2$ , разумеется, должна быть известна.

ТЕПЛОЕМКОСТИ, ОБЪЕМЫ, РАСШИРЯЕМОСТИ  
И СЖИМАЕМОСТИ РАСТВОРОВ

1. ТЕПЛОЕМКОСТИ РАСТВОРОВ

Теплоемкость раствора, содержащего  $n_1$  молей растворителя и  $n_2$  молей растворенного вещества, выражается уравнением

$$C_{\rho_{\text{общ}}} = C_{\rho_{\text{уд}}} (n_1 M_1 + n_2 M_2), \quad (\text{V.1})$$

где  $C_{\rho_{\text{общ}}}$  — общая теплоемкость, Дж/К;  $C_{\rho_{\text{уд}}}$  — удельная теплоемкость, Дж/(г·К);  $M_1$  — молярная масса растворителя;  $M_2$  — молярная масса растворенного вещества.

Для раствора моляльности  $m$  аналогично

$$G_{\rho_{\text{общ}}} = C_{\rho_{\text{уд}}} (1000 + m M_2). \quad (\text{V.2})$$

В соответствии с уравнением (III.8) парциальные молярные теплоемкости (п. м. т.) компонентов раствора определяются соотношениями

$$\left( \frac{\partial C_{\rho_{\text{общ}}}}{\partial n_1} \right)_{\rho, T, n_2} = \bar{C}_{\rho_1} \quad \text{и} \quad \left( \frac{\partial C_{\rho_{\text{общ}}}}{\partial n_2} \right)_{\rho, T, n_1} = \bar{C}_{\rho_2}. \quad (\text{V.3})$$

На основании (III.12) имеем

$$C_{\rho_{\text{общ}}} = n_1 \bar{C}_{\rho_1} + n_2 \bar{C}_{\rho_2}. \quad (\text{V.4})$$

Учитывая уравнение (III.17), можно также записать

$$\left( \frac{\partial \bar{H}_1}{\partial T} \right)_{\rho, n_1, n_2} = \bar{C}_{\rho_1} \quad \text{и} \quad \left( \frac{\partial \bar{H}_2}{\partial T} \right)_{\rho, n_1, n_2} = \bar{C}_{\rho_2}. \quad (\text{V.5})$$

Если теплоемкость растворителя в растворе принять равной теплоемкости чистого растворителя  $C_{\rho_1}^0$ , то из (V.4) получаем

$$C_{\rho_{\text{общ}}} = n_1 C_{\rho_1}^0 + n_2 \varphi C_{\rho_2}, \quad (\text{V.6})$$

где  $\varphi C_{\rho_2}$  — кажущаяся молярная теплоемкость растворенного вещества.

Для раствора моляльности  $m$  вместо (V.6) имеем

$$\varphi_{C_p} = \left( C_{p_{\text{общ}}} - \frac{1000}{M_1} C_{p_1}^0 \right) / m. \quad (\text{V.7})$$

При бесконечном разбавлении, очевидно,

$$C_{p_1}^0 = \bar{C}_{p_1}^0 \text{ и } \varphi_{C_p}^0 = \bar{C}_{p_2}^0. \quad (\text{V.8})$$

Общая теплоемкость бесконечно разбавленного раствора выражается уравнением, аналогичным (V.4),

$$C_{p_{\text{общ}}}^0 = n_1 \bar{C}_{p_1}^0 + n_2 \bar{C}_{p_2}^0 \quad (\text{V.9})$$

или с учетом (V.8)

$$C_{p_{\text{общ}}}^0 = n_1 C_{p_1}^0 + n_2 \varphi_{C_p}^0. \quad (\text{V.10})$$

Сочетание уравнений (V.4) и (V.3) дает

$$C_{p_{\text{общ}}} - C_{p_{\text{общ}}}^0 = n_1 (\bar{C}_{p_1} - C_{p_1}^0) + n_2 (\bar{C}_{p_2} - C_{p_2}^0). \quad (\text{V.11})$$

Уравнение (IV.71) можно также получить при дифференцировании (IV.27) по температуре с учетом (V.5). Объединение уравнений (V.6) и (V.10) приводит к соотношению

$$C_{p_{\text{общ}}} - C_{p_{\text{общ}}}^0 = n_2 (\varphi_{C_p} - \varphi_{C_p}^0). \quad (\text{V.12})$$

Обозначив:

$$\begin{aligned} J &= C_{p_{\text{общ}}} - C_{p_{\text{общ}}}^0, \\ \bar{J}_1 &= \bar{C}_{p_1} - \bar{C}_{p_1}^0, \\ \bar{J}_2 &= \bar{C}_{p_2} - \bar{C}_{p_2}^0, \\ \varphi_J &= \varphi_{C_p} - \varphi_{C_p}^0, \end{aligned} \quad (\text{V.13})$$

получаем

$$J = n_1 \bar{J}_1 + n_2 \bar{J}_2 = n_2 \varphi_J, \quad (\text{V.14})$$

где  $J$  — относительная теплоемкость раствора;  $\bar{J}_1$  и  $\bar{J}_2$  — относительная парциальная молярная теплоемкость растворителя и растворенного вещества соответственно;  $\varphi_J$  — относительная кажущаяся молярная теплоемкость растворенного вещества.

Дифференцирование (IV.33) по температуре и сравнение с (V.14) показывает, что

$$\begin{aligned}
 J_1 &= (\partial L_{\text{общ}}/\partial T)_{p, n_1, n_2}, \\
 \bar{J}_1 &= (\partial \bar{L}_1/\partial T)_{p, n_1, n_2}, \\
 \bar{J}_2 &= (\partial \bar{L}_2/\partial T)_{p, n_1, n_2}, \\
 \varphi_J &= (\partial \varphi_2/\partial T)_{p, n_1, n_2},
 \end{aligned}
 \tag{V.15}$$

т. е. относительные парциальные молярные теплоемкости являются производными по температуре относительных парциальных молярных энтальпий.

Дифференцирование (V.6) по  $n_2$  при постоянных  $p, T, n_1$  приводит к

$$\left( \frac{\partial C_{p_{\text{общ}}}}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} = \bar{C}_{p_2} = \varphi_{C_p} + n_2 \left( \frac{\partial \varphi_{C_p}}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1}
 \tag{V.16}$$

или, переходя к моляльностям,

$$\bar{C}_{p_2} = \varphi_{C_p} + m \left( \frac{\partial \varphi_{C_p}}{\partial m} \right)_{p, T}.
 \tag{V.17}$$

При использовании в качестве переменной  $m^{1/2}$  имеем

$$\bar{C}_{p_2} = \varphi_{C_p} + {}^{1/2}m^{1/2} \left( \frac{\partial \varphi_{C_p}}{\partial m^{1/2}} \right)_{p, T}.
 \tag{V.18}$$

Уравнения (V.17) и (V.18) используются для расчета парциальных молярных теплоемкостей растворенного вещества.

Уравнение для расчета парциальной молярной теплоемкости растворителя (или ее относительной величины) можно получить следующим образом. При сочетании (V.11) и (V.12) имеем

$$n_1 (\bar{C}_{p_1} - \bar{C}_{p_1}^0) + n_2 (\bar{C}_{p_2} - \bar{C}_{p_2}^0) = n_2 (\varphi_{C_p} - \varphi_{C_p}^0)
 \tag{V.19}$$

или с учетом (V.8)

$$\bar{C}_{p_1} - \bar{C}_{p_1}^0 = \frac{n_2}{n_1} (\varphi_{C_p} - \bar{C}_{p_2}).
 \tag{V.20}$$

Подставляем сюда (V.16):

$$\bar{C}_{p_1} - \bar{C}_{p_1}^0 = \frac{n_2^2}{n_1} \left( - \frac{\partial \varphi_{C_p}}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1}.
 \tag{V.21}$$

Если концентрацию раствора выразить в единицах моляльности ( $m$ ), то  $n_1 = 1000/M_1$ ;  $n_2 = m$  и вместо (V.21) получаем

$$\bar{C}_{p_1} - \bar{C}_{p_1}^0 = - \frac{m^2 M_1}{1000} \left( \frac{\partial \varphi_{C_p}}{\partial m} \right)_{p, T} \quad (\text{V.22})$$

или, оперируя в качестве переменной с  $m^{1/2}$ ,

$$\bar{C}_{p_1} - \bar{C}_{p_1}^0 = \bar{J}_1 = - \frac{m^{1/2} M_1}{2000} \left( \frac{\partial \varphi_{C_p}}{\partial m^{1/2}} \right)_{p, T} \quad (\text{V.23})$$

Для водных растворов уравнение (V.23) принимает вид

$$\bar{C}_{p_1} - \bar{C}_{p_1}^0 = - \frac{m^{1/2}}{2 \cdot 55,51} \left( \frac{\partial \varphi_{C_p}}{\partial m^{1/2}} \right)_{p, T} \quad (\text{V.24})$$

В практических расчетах нередко используют величину удельной теплоемкости раствора. Необходимые соотношения можно получить без каких-либо затруднений. При сочетании (V.1) и (V.6) после небольших упрощений получаем

$$\varphi_{C_p} = \frac{n_1 M_1 (C_{p_{уд}} - C_{p_{уд}}^0)}{n_2} + C_{p_{уд}} M_2 \quad (\text{V.25})$$

или для раствора моляльности  $m$

$$\varphi_{C_p} = \frac{1000 (\bar{C}_{p_{уд}} - C_{p_{уд}}^0)}{m} + C_{p_{уд}} M_2, \quad (\text{V.26})$$

где  $C_{p_{уд}}^0$  — удельная теплоемкость чистого растворителя.

Для вычисления парциальной молярной теплоемкости растворенного вещества можно продифференцировать (V.2):

$$\bar{C}_{p_2} = (1000 + m M_2) \left( \frac{\partial C_{p_{уд}}}{\partial m} \right)_{p, T} + C_{p_{уд}} M_2 \quad (\text{V.27})$$

или воспользоваться уравнениями (V.17) и (V.26).

Для кажущихся и парциальных молярных теплоемкостей в широкой области концентраций установлена линейная зависимость от  $m^{1/2}$ , известная как правило Мэсона — Россини:

$$\varphi_{C_p} = \varphi_{C_p}^0 + bm^{1/2}; \quad (V.28)$$

$$\bar{C}_{p_2} = C_{p_2}^0 + 3/2 bm^{1/2}. \quad (V.29)$$

Уравнение (V.29) получено при сочетании (V.18) и (V.28) с учетом того, что  $(\partial\varphi_{C_p}/\partial m^{1/2})_{p,T} = b$ .

Харнед и Оуэн обратили внимание на возможность расчета  $\bar{C}_{p_2}^0$  с помощью уравнения (V.13). Так как в соответствии с этим уравнением

$$\bar{C}_{p_2}^0 = \bar{C}_{p_2} - \bar{J}_2, \quad (V.30)$$

где  $\bar{C}_{p_2}^0$  не должна зависеть от  $m$  и, следовательно, она может быть найдена по наиболее надежным экспериментальным данным в любой области концентраций.

Однако точность величин  $\bar{J}_2$ , являющихся температурным коэффициентом о. п. м. э., во многих случаях неудовлетворительна, что ограничивает возможности применения уравнения (V.30) для расчета  $\bar{C}_{p_2}^0$ . В «методе интегральных теплот» Коббла рекомендуется использовать для этой цели температурные коэффициенты первых интегральных теплот растворения. Так как

$$\left(\frac{\partial\Delta_{sol}H}{\partial T}\right)_p = \Delta_{sol}C_p = \varphi_{C_p}^0 - C_{p_K} = \bar{C}_{p_2}^0 - C_{p_K}, \quad (V.31)$$

то для расчета  $C_{p_2}^0$  необходимо знать температурный коэффициент теплоты растворения и теплоемкость кристаллической соли  $C_{p_K}$ .

Парциальная молярная теплоемкость растворителя может быть также связана с параметрами уравнения (V.28). Подставляя (V.28) в (V.23), получаем

$$\bar{C}_{p_1} - C_{p_1}^0 = -\frac{M_1 b}{2000} m^{3/2}, \quad (V.32)$$

или для водных растворов

$$\bar{C}_{p_1} - \bar{C}_{p_1}^0 = -\frac{b}{2 \cdot 55,51} m^{3/2}. \quad (V.33)$$

Расчет п. м. т. предъявляет очень высокие требования к точности экспериментальных данных по теплоемкости растворов, особенно в области разбавленных растворов.

Одной из наиболее часто встречающихся в термодинамике растворов задач является расчет теплового эффекта какого-либо процесса в растворе при различных температурах по данным о теплоемкостях и тепловом эффекте при какой-либо одной температуре. Для такого рода пересчетов обычно используются кажущиеся молярные теплоемкости взаимодействующих частиц.

Рассчитаем в качестве практического примера теплоту разбавления раствора  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  при 298,15 К, если теплоемкость раствора при 291,15 К и теплота разбавления при этой температуре известны (табл. 6).

Таблица 6

Теплоемкость и теплота разбавления раствора  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  молярности 2,7755 [разведение  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ,  $C_{p,\text{уд}} = 2,8217$  Дж/(г·К),  $\varphi_{C_p} = 107,74$  Дж/(моль·К)]

$m_{\text{Sr}(\text{NO}_3)_2}$	Разведение $n\text{H}_2\text{O}$	$C_{p,\text{уд}}$ , Дж/(г·К)	$\Delta_{dil} H(291,15\text{K})$ , Дж/моль	$\varphi_{C_p}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta_{dil} H(298,15\text{K})$ , Дж/моль
1,1102	50	3,4250	5 284	44,64	4842
0,5551	100	3,7246	8 134	—28,33	7182
0,2775	200	3,9246	9 899	—90,58	8511
0,1387	400	4,0464	10 522	—108,91	9005

По уравнению Кирхгофа

$$\Delta_{dil} H(T_2) = \Delta_{dil} H(T_1) + \Delta_{dil} C_p(T_2 - T_1), \quad (\text{V.34})$$

где  $\Delta_{dil} C_p$  — разность кажущихся молярных теплоемкостей раствора  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  конечной и исходной концентрации:

$$\Delta_{dil} C_p = \Delta_{dil} \varphi_{C_p} = \varphi_{C_p}(\text{кон. р-р}) - \varphi_{C_p}(\text{исх. р-р}). \quad (\text{V.35})$$

В узком температурном интервале эту разность можно считать независимой от температуры. Значения кажущихся молярных теплоемкостей  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  в растворе вычисляем по уравнению (V.26).

В табл. 6 помещены рассчитанные по уравнению (V.34) значения теплот разбавления при 298,15 К.

По этой же схеме производят пересчет тепловых эффектов любых других процессов в растворе или, наоборот, находят  $\Delta_r C_p$ , если  $\Delta_r H$  процесса известно при нескольких температурах.

## 2. КАЖУЩИЕСЯ И ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ОБЪЕМЫ

Кажущийся молярный объем растворенного вещества в соответствии с (III.20) определяется выражением

$$\varphi_V = (V_{\text{общ}} - n_1 V_1^0) / n_2, \quad (\text{V.36})$$

где  $V_{\text{общ}}$  — общий объем раствора;  $V_1^0$  — молярный объем чистого растворителя.

Если пользоваться моляльной шкалой концентраций, то

$$n_1 = 1000/M_1; \quad V_{\text{общ}} = (1000 + m M_2) / \rho$$

и уравнение (V.36) принимает вид

$$\varphi_V = (1000/m\rho\rho_0) (\rho_0 - \rho) + [M_2/\rho]. \quad (\text{V.37})$$

Выражение для парциального молярного объема растворенного вещества можно найти путем дифференцирования (V.36) по  $n_2$  при постоянных  $\rho$ ,  $T$ ,  $n_1$ :

$$\left( \frac{\partial V_{\text{общ}}}{\partial n_2} \right)_{\rho, T, n_1} = \bar{V}_2 = \varphi_V + n_2 \left( \frac{\partial \varphi_V}{\partial n_2} \right)_{\rho, T, n_1}. \quad (\text{V.38})$$

Для моляльной шкалы концентраций, как и в случае энтальпии (IV.37), получаем

$$\bar{V}_2 = \varphi_V + {}^{1/2}m^{1/2} \left( \frac{\partial \varphi_V}{\partial m^{1/2}} \right)_{\rho, T}. \quad (\text{V.39})$$

Парциальный молярный объем растворителя находим следующим образом. При сочетании (V.36) и (III.12) будем иметь

$$n_1 V_1^0 + n_2 \varphi_V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2, \quad (\text{V.40})$$

откуда

$$V_1 = \bar{V}_1^0 + \frac{n_2}{n_1} (\varphi_V - \bar{V}_2). \quad (\text{V.41})$$

В уравнение (V.41) подставляем (V.38):

$$V_1 = \bar{V}_1^0 - \frac{n_2^2}{n_1} \left( \frac{\partial \varphi_V}{\partial n_2} \right)_{\rho, T}. \quad (\text{V.42})$$

Учитывая, что в моляльной шкале при  $n_1 = 1000/M_1$ ;  $n_2 = m$  и, кроме того,

$$n_2 \left( \frac{\partial \varphi_V}{\partial n_2} \right)_{\rho, T} = {}^{1/2}m^{1/2} \left( \frac{\partial \varphi_V}{\partial m^{1/2}} \right)_{\rho, T}, \quad (\text{V.43})$$

окончательно получаем

$$V_1 = \bar{V}_1^0 - \frac{M_1 m^{3/2}}{2000} \left( \frac{\partial \varphi_V}{\partial m^{1/2}} \right)_{p, T}. \quad (\text{V.44})$$

Аналогичные выражения можно вывести и для молярной шкалы концентраций.

### 3. КАЖУЩИЕСЯ И ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ РАСШИРЯЕМОСТИ И СЖИМАЕМОСТИ

Кажущейся молярной расширяемостью называют производную кажущегося объема по температуре:

$$\varphi_E = \left( \frac{\partial \varphi_V}{\partial T} \right)_p. \quad (\text{V.45})$$

Величина

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{C} \left( \frac{\partial C}{\partial T} \right)_p \quad (\text{V.46})$$

является коэффициентом термического расширения раствора, а

$$\alpha_0 = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V_0}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{\rho_0} \left( \frac{\partial \rho_0}{\partial T} \right)_p \quad (\text{V.47})$$

— коэффициентом термического расширения чистого растворителя. Для получения  $\varphi_E$  дифференцируем (V.36) по температуре:

$$\varphi_E = \left( \frac{\partial \varphi_V}{\partial T} \right)_p = \frac{\left( \frac{\partial V_{\text{общ}}}{\partial T} \right)_p - n_1 \left( \frac{\partial V_{\text{общ}}^0}{\partial T} \right)_p}{n_2}, \quad (\text{V.48})$$

подставляем в (V.48) соотношения (V.46) и (V.47):

$$\varphi_E = (\alpha V - \alpha_0 n_1 V_0) / n_2. \quad (\text{V.49})$$

Выражение для вычисления кажущейся молярной расширяемости можно получить путем дифференцирования (V.37):

$$\frac{\partial \varphi_V}{\partial T} = \frac{1000}{m \rho^2 \rho_0^2} \left[ \left( \frac{\partial \rho_0}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \right] \rho \rho_0 - \left[ \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \rho_0 + \right.$$

$$+ \left( \frac{\partial \rho_0}{\partial T} \right)_p \rho \left] (\rho_0 - \rho) - \frac{\left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p M_2}{\rho^2} . \quad (\text{V.50})$$

После небольших преобразований с учетом (V.46) и (V.47)

$$\varphi_E = \frac{1000}{m \rho \rho_0} (\alpha \rho_0 - \alpha_0 \rho) + \frac{M_2}{\rho} \alpha . \quad (\text{V.51})$$

Подставляем в (V.51)  $M_2$  из (V.37) и получаем конечное уравнение

$$\varphi_E = \frac{1000}{m \rho_0} (\alpha - \alpha_0) + \alpha \varphi_V . \quad (\text{V.52})$$

Парциальной молярной расширяемостью называют производную парциального молярного объема по температуре:

$$\bar{E}_1 = \left( \frac{\partial \bar{V}_1}{\partial T} \right)_p ; \quad (\text{V.53})$$

$$\bar{E}_2 = \left( \frac{\partial \bar{V}_2}{\partial T} \right)_p . \quad (\text{V.54})$$

Расчетные уравнения для  $\bar{E}_1$  и  $\bar{E}_2$  можно получить путем дифференцирования по температуре выражений (V.39) и (V.44).

При дифференцировании кажущихся и парциальных молярных объемов по давлению можно получить выражения для парциальных и кажущихся молярных сжимаемостей.

## ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ (ЭНЕРГИЯ ГИББСА) И ЭНТРОПИЯ РАСТВОРОВ

### 1. ПАРЦИАЛЬНЫЙ МОЛЯРНЫЙ ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ \* КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА И ИХ КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ

Сравнение соотношений (I.93) и (III.8) показывает, что

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G_{\text{общ}}}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = \bar{G}_i, \quad (\text{VI.1})$$

т. е. химический потенциал компонента раствора является парциальной молярной величиной, или, конкретнее, парциальным молярным изобарным потенциалом. В соответствии с уравнением (III.28) изобарный потенциал  $G_{\text{общ}}$  раствора, состоящего из  $n_1$  молей растворителя и  $n_2$  молей растворенного вещества, выражается как

$$G_{\text{общ}} = n_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2 \quad (\text{VI.2})$$

или

$$G_{\text{общ}} = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2. \quad (\text{VI.3})$$

Химический потенциал компонента идеального раствора согласно (I.108) определяется уравнением

$$\mu_i (\text{ид}) = \mu_i^0 + RT \ln \tilde{C}. \quad (\text{VI.4})$$

Химический потенциал компонента неидеального раствора связан с концентрацией значительно более сложной зависимостью. Чтобы не усложнять термодинамических соотношений, выведенных для идеальных систем, Льюис предложил ввести в термодинамические уравнения вместо концентрации активность. Аналогично (I.112) термодинамическим определением активности компонента раствора является уравнение

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{a}{a^0} = \mu^0 + RT \ln \tilde{a}, \quad (\text{VI.5})$$

---

\* В соответствии с последними рекомендациями ИЮПАК эту величину следует называть энергией Гиббса.

где  $a^0$  — активность компонента в стандартном состоянии;  $a$  — относительная активность.

В качестве стандартного состояния растворителя выбирают чистый растворитель и принимают его активность в этом состоянии равной единице, т. е.  $a_1^0 = 1$ . Химический потенциал растворителя в растворе выражается как

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln \tilde{a}_1. \quad (\text{VI.6})$$

Если пар над раствором подчиняется законам идеальных газов, то его химический потенциал может быть представлен соотношением

$$\mu_1 = \mu_{1(\text{пар})}^0 + RT \ln \tilde{p}_1, \quad (\text{VI.7})$$

где  $\tilde{p}_1$  — безразмерное давление.

Химический потенциал пара над чистым растворителем

$$\mu_1^0 = \mu_{1(\text{пар})}^0 + RT \ln \tilde{p}_1^0, \quad (\text{VI.8})$$

где  $p_1^0$  — безразмерное давление.

Величина  $\mu_1^0$  в уравнениях (VI.6) и (VI.8) одинакова, так как она характеризует химический потенциал чистого растворителя.

При вычитании (VI.8) из (VI.7) и сравнении полученной разности с (VI.6) следует

$$a_1 = p_1 / p_1^0, \quad (\text{VI.9})$$

т. е. активность растворителя в растворе численно равна отношению давления его пара над раствором к давлению пара над чистым растворителем. При более строгом рассмотрении вместо (VI.9) получают

$$a_1 = f / f_1^0, \quad (\text{VI.10})$$

т. е. отношение фугитивностей, а не давлений пара. Однако уже уравнение (VI.9) во многих случаях является достаточно строгим, так как давления паров растворителя над раствором электролита и над чистым растворителем близки по величине и поправки для пересчета давлений на фугитивности будут практически одинаковыми.

Концентрация  $C$  в (VI.4) и активность  $\tilde{a}$  в (VI.5) безразмерны, так как представляют отношение данной концентрации или данной активности к стандартной концентрации или к стандартной активности и показывают, во сколько раз данная концентрация или активность отличаются от стандартной. При этом, разумеется, концентрация или активность данного и стандартного растворов выражены в одних и тех же единицах — молярностью  $C$ , моляльностью  $m$ , молярной долей  $X$  и т. д.

Химический потенциал вещества в растворе данной концентрации, конечно, не зависит от способа выражения концентрации, однако стандартный химический потенциал в каждой концентрационной шкале будет свой:

$$\begin{aligned}\mu_2 &= \mu_2^0(m) + RT \ln \tilde{a}_2(m) = \mu_2^0(C) + RT \ln \tilde{a}_2(C) = \\ &= \mu_2^0(X) + RT \ln \tilde{a}_X\end{aligned}\quad (\text{VI.11})$$

или

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \tilde{a}_i. \quad (\text{VI.12})$$

Отношение активности вещества к его концентрации называют коэффициентом активности:

$$\gamma_m = a_m/m; \quad \gamma_C = a_C/C; \quad \gamma_X = a_X/X. \quad (\text{V.13})$$

Коэффициенты  $\gamma_m$ ,  $\gamma_C$  и  $\gamma_X$  называют соответственно моляльным (или практическим), молярным и рациональным коэффициентами активности. Для упрощения записи индекс  $m$  у  $\gamma_m$  в дальнейшем часто опускается. Учитывая (VI.1) и (VI.13), вместо (VI.11) можно записать

$$\begin{aligned}\mu_2 &= \mu_2^0(m) + RT \ln \gamma_m \tilde{m} = \mu_2^0(C) + RT \ln \gamma_C \tilde{C} = \\ &= \mu_2^0(X) + RT \ln \gamma_X X\end{aligned}\quad (\text{VI.14})$$

или

$$\begin{aligned}\bar{G}_2 &= \bar{G}_2^0(m) + RT \ln \gamma_m \tilde{m} = \bar{G}_2^0(C) + RT \ln \gamma_C \tilde{C} = \\ &= \bar{G}_2^0(X) + RT \ln \gamma_X X.\end{aligned}\quad (\text{VI.15})$$

Для идеального раствора соотношения (VI.14) и (VI.15) в соответствии с (VI.4) имеют более простой вид

$$\mu_{2(\text{ид})} = \mu_2^0(m) + RT \ln \tilde{m} = \mu_2^0(C) + RT \ln \tilde{C} = \mu_2^0(X) + RT \ln X. \quad (\text{VI.16})$$

При почленном вычитании (VI.16) из (VI.14) получаем

$$\begin{aligned}\mu_2 &= \mu_{2(\text{ид})m} = RT \ln \gamma_m; \\ \mu_2 - \mu_{2(\text{ид})c} &= RT \ln \gamma_c; \\ \mu_2 - \mu_{2(\text{ид})x} &= RT \ln \gamma_x.\end{aligned}\quad (\text{VI.17})$$

Разность химических потенциалов в соответствии с (VI.1) равна разности парциальных молярных энергий Гиббса и, следовательно, равна максимальной работе. Таким образом, соотношения (VI.17) показывают, что коэффициент активности характеризует работу перенесения моля растворенного вещества из идеального раствора в реальный при постоянных температуре, давлении и концентрации. Левые части уравнений (VI.17) неодинаковы (и правые, естественно, тоже), так как изменение химического потенциала, выражаемое этими уравнениями, относится к процессам перехода от идеального раствора к реальному при разных условиях: при постоянной моляльности, постоянной молярности или постоянной молярной доле. В разбавленных растворах концентрации, выраженные в различных единицах, пропорциональны друг другу так же, как активности, и поэтому

$$\mu - \mu_{\text{ид (разб. р-р)}} = RT \ln \gamma_m = RT \ln \gamma_c = RT \ln \gamma_x. \quad (\text{VI.18})$$

Соотношение между коэффициентами активности, выраженными в разных концентрационных шкалах, можно получить на основании следующих соображений. Уравнение связи между практическим (моляльным)  $\gamma_m$  и рациональным  $\gamma_x$  коэффициентами активности непосредственно следует из уравнения (VI.14):

$$\ln \gamma_m = \frac{\mu_x^0 - \mu_m^0}{RT} + \ln \frac{X}{m} + \ln \gamma_x. \quad (\text{VI.19})$$

Таким же путем из уравнения (VI.14) можно получить уравнение связи между коэффициентами активности, выраженными в других концентрационных шкалах. В соответствии с соотношениями табл. 1 имеем

$$X/m = M_1/(mM_1 + 1000). \quad (\text{VI.20})$$

При  $m \rightarrow 0$ , очевидно,

$$X/m \rightarrow M_1/1000, \quad (\text{VI.21})$$

а

$$\gamma_{m \rightarrow 0} \rightarrow \gamma_X \rightarrow 1. \quad (\text{VI.22})$$

Первое слагаемое правой части уравнения (VI.19) зависит только от температуры, поэтому при  $m \rightarrow 0$  оно будет таким же, каким и при любых конечных значениях  $m$ . Учитывая это обстоятельство, а также соотношения (VI.21) и (VI.22), из (VI.19) получаем

$$\frac{\mu_X^0 - \mu_m^0}{RT} = - \ln \frac{M_1}{1000}. \quad (\text{VI.23})$$

И, следовательно,

$$\ln \gamma_m = \ln \gamma_X + \ln \frac{X}{m} - \ln \frac{M_1}{1000} = \ln \gamma_X + \ln \frac{1000}{mM_1 + 1000} \quad (\text{VI.24})$$

или

$$\ln \gamma_X = \ln \gamma_m + \ln \frac{mM_1 + 1000}{1000} = \ln \gamma_m + \ln (1 + 10^{-3}mM_1). \quad (\text{VI.25})$$

Уравнения (VI.24) и (VI.25) можно переписать:

$$\gamma_m = \gamma_X \frac{1000}{mM_1 + 1000}; \quad (\text{VI.26})$$

$$\gamma_X = \gamma_m (1 + mM_1 \cdot 10^{-3}). \quad (\text{VI.27})$$

Для водных растворов уравнение (VI.27) принимает вид

$$\gamma_X = \gamma_m (1 + 0,018m). \quad (\text{VI.28})$$

Аналогичным путем, опираясь на независимость  $\mu$  от выбора концентрационной шкалы, можно получить соотношения между коэффициентами активности в других шкалах ( $m$  и  $C$  или  $X$  и  $C$ ). Уравнение связи, например, между  $\gamma_m$  и  $\gamma_C$  имеет вид

$$\gamma_m = \gamma_C \frac{C}{m\rho_0}. \quad (\text{VI.29})$$

В так называемой симметричной системе стандартных состояний в качестве стандартного выбирается состояние чистого компонента и активность каждого компонента в чистом состоянии принимается равной единице, т. е.  $\gamma_{1(X)} = 1$  при  $X_1 = 1$ ;  $\gamma_{2(X)} = 1$  при  $X_2 = 1$  и т. д. Активность

компонента в растворе в симметричной системе стандартных состояний по полной аналогии с (VI.9) равна:

$$a_i = p_i / p_i^0. \quad (\text{VI.30})$$

Химический потенциал компонента  $i$  в растворе по условиям термодинамического равновесия равен его химическому потенциалу в газовой фазе над раствором. Приравниваем на этом основании правые части уравнений (VI.7) и (VI.16), считая, что газовая фаза и раствор подчиняются законам идеальных систем:

$$\mu_{i(\text{пар})}^0 + RT \ln \tilde{p}_i = \mu_{i(X)}^0 + RT \ln X. \quad (\text{VI.31})$$

Объединяя величины, независящие от концентрации раствора, в константу

$$k_i = \exp \left[ \frac{\mu_{i(X)}^0 - \mu_{i(\text{пар})}^0}{RT} \right], \quad (\text{VI.32})$$

получаем

$$\tilde{p}_i = k_i X_i. \quad (\text{VI.33})$$

Если раствор неидеален, вместо (VI.16) берем (VI.14) и вместо (VI.31) получаем

$$\mu_{i(\text{пар})}^0 + RT \ln \tilde{p}_i = \mu_{i(X)}^0 + RT \ln X_i \gamma_{i(X)}, \quad (\text{VI.34})$$

а вместо (VI.33)

$$\tilde{p}_i = k_i X_i \gamma_{i(X)}. \quad (\text{VI.35})$$

При  $X_i=1$  коэффициент активности равен 1 ( $\gamma_{i(X)}=1$ ) и из (VI.35) находим

$$p_i^0 = k_i. \quad (\text{VI.36})$$

Очевидно,  $p_i^0$  — давление пара компонента  $i$  в чистом состоянии при температуре  $T$ . Подставляем соотношение (VI.36) в (VI.35)

$$p_i = p_i^0 X_i \gamma_{i(X)} \quad (\text{VI.37})$$

и получаем коэффициент активности:

$$\gamma_i = p_i / (p_i^0 X_i) = p_i / p_{i(\text{ид})}. \quad (\text{VI.38})$$

Произведение

$$p_i^0 X_i = p_i \text{ (ид)} \quad (\text{VI.39})$$

характеризует давление пара над идеальным раствором такого же состава. Таким образом, в симметричной системе стандартных состояний коэффициент активности равен отношению наблюдаемого парциального давления к тому давлению, которое имел бы пар над идеальным раствором такого же состава, т. е. коэффициент активности в этой системе непосредственно характеризует отклонение свойств данного раствора от свойств идеального. Если учесть также, что  $a_i = p_i/p_i^0$ , то из (VI.38) получаем обычное определение коэффициента активности:

$$\gamma_i = a_i/X_i. \quad (\text{VI.40})$$

В несимметричной системе стандартные состояния растворителя и растворенного вещества существенно различны. Здесь в качестве стандартного выбирают гипотетический раствор, обладающий свойствами бесконечно разбавленного раствора, но имеющий конечную концентрацию.

Если  $X_1$  — молярная доля растворителя, а  $X_2$  — растворенного вещества, то при разбавлении раствора  $X_1 \rightarrow 1$ , а  $X_2 \rightarrow 0$ . В бесконечно разбавленном растворе коэффициенты активности становятся равными единице:  $\gamma_{1(\text{несим})} \rightarrow 1$ ;  $\gamma_{2(\text{несим})} \rightarrow 1$ . Однако равенство коэффициентов активности единице еще не полностью характеризует стандартный раствор. Бесконечно разбавленный раствор не может быть принят в качестве стандартного, так как при  $X_2 \rightarrow 0$   $\lg X_2 \rightarrow -\infty$  и в соответствии с (VI.16) химический потенциал растворенного вещества в таком растворе будет стремиться к минус бесконечности.

В качестве стандартного выбирается гипотетический раствор, в котором коэффициент активности равен 1, как в бесконечно разбавленном растворе, однако  $X_2 \neq 0$ . Стандартным состоянием растворителя в таком растворе остается его состояние как чистого вещества.

Таким образом, эта система называется несимметричной потому, что в стандартном растворе состояния компонентов различны: у растворителя это состояние, когда  $X_1 \rightarrow 1$ , а у растворенного вещества  $X_2 \rightarrow 0$  (хотя чисто гипотетически принимается, что  $X_2 \neq 0$ ).

По аналогии с (VI.35) получаем для растворителя и для растворенного вещества

$$p_1 = k_1 X_1 \gamma_1 = p_1^0 X_1 \gamma_1, \quad (\text{VI.41})$$

$$p_2 = k_2 X_2 \gamma_2 \text{ (несим) },$$

а также вводим величину

$$p_2 \text{ (ид) (несим) } = k_2 X_2, \quad (\text{VI.42})$$

характеризующую давление пара растворенного вещества, если бы раствор такого состава был идеальным. Тогда из (VI.41) находим

$$\gamma_1 = p_1 / (k_1 X_1) = p_1 / (p_1^0 X_1) = p_1 / p_1 \text{ (ид)}; \quad (\text{VI.43})$$

$$\gamma_2 \text{ (несим) } = p_2 / (k_2 X_2) = p_2 / p_2 \text{ (ид) (несим)}. \quad (\text{VI.44})$$

Уравнение (VI.43), как видно, не отличается от (VI.38), что вполне понятно, так как стандартное состояние первого компонента (растворителя) в обеих системах одинаково ( $\gamma_1 \rightarrow 1$  при  $X_1 \rightarrow 1$ ) и, очевидно,

$$\gamma_1 \text{ (сим) } = \gamma_1 \text{ (несим) } = p_1 / (p_1^0 X_1). \quad (\text{VI.45})$$

Соотношения для перехода от одной системы стандартных состояний к другой для растворенного вещества можно найти путем следующих рассуждений. Давление пара  $p_2$  растворенного вещества над раствором данного состава определяется экспериментально и, разумеется, не зависит от выбора той или иной системы стандартных состояний. При сочетании (VI.38) и (VI.44) оно сокращается и получаем

$$\gamma_2 \text{ (сим) } / \gamma_2 \text{ (несим) } = k_2 / p_2^0. \quad (\text{VI.46})$$

Из (VI.44) следует, что величину  $k_2$  можно найти, например, путем экстраполяции величин  $p_2/X_2$  на нулевое значение  $X_2$ , так как в соответствии с выбором стандартного состояния в данном случае  $\gamma_2 \text{ (несим) } \rightarrow 1$ , когда  $X_2 \rightarrow 0$ . Поскольку ни  $k_2$ , ни  $p_2^0$  не зависят от концентрации раствора, отношение  $\gamma_2 \text{ (сим) } / \gamma_2 \text{ (несим) }$  также является постоянным для всех растворов в данной системе.

Хотя при изучении любой системы, в принципе, можно использовать любую концентрационную шкалу и любую систему стандартных состояний, все же чаще всего они применяются лишь в некоторых определенных соче-

таниях. Если, например, концентрация раствора выражена молярными долями, целесообразно выбрать симметричную систему стандартных состояний. Обычно она применяется при исследовании растворов неэлектролитов. Для несимметричной системы более подходящей является моляльная шкала концентраций, хотя, конечно, и в этом случае не исключается применение молярных долей. Чаще всего несимметричная система используется в работах по термодинамике растворов электролитов.

Коэффициент активности в бесконечно разбавленном растворе остается равным единице, а концентрация стандартного раствора в моляльной шкале, очевидно, будет составлять 1 моль/1000 г растворителя. Таким образом, в моляльной шкале концентраций стандартным будет гипотетический одномоляльный раствор, в котором коэффициент активности, как в бесконечно разбавленном растворе, равен 1 при всех температурах.

Концентрация компонента в стандартном растворе в принципе может быть принята не обязательно равной единице: иногда удобнее использовать другую величину. Например, в системах с ограниченной взаимной растворимостью нередко в качестве стандартного принимают состояние компонента в насыщенном растворе, а иногда состояние в растворе какой-то произвольной концентрации. Выбор стандартного состояния поэтому всегда должен оговариваться совершенно четко, особенно если концентрация в стандартном растворе отличается от единицы. Обычно, как это принято в настоящем изложении, отсутствие специальных оговорок означает, что имеется в виду система стандартных состояний с единичной концентрацией.

В качестве иллюстраций выведенных формул в табл. 7 приводятся коэффициенты активности компонентов в смесях этанол — вода при 298,15 К в симметричной системе стандартных состояний, рассчитанные по данным о давлении паров над этими растворами. В связи с иллюстративностью расчета погрешность данных не анализировалась.

Изменение изобарного потенциала при образовании раствора из  $n_1$  молей первого компонента и  $n_2$  молей второго компонента в расчете на моль образовавшегося раствора ( $\Delta G$ ) будет равно

$$\Delta G = G_{p-pa} - \sum G_{исх. в-в} = X_1 \bar{G}_1 + X_2 \bar{G}_2 - X_1 G_1^0 - X_2 G_2^0. \quad (VI.47)$$

Давление паров и коэффициенты активности  
в системе этанол — вода при 298,15К

Молярная доля этанолоа, $X_2$	Этанол			Вода		
	$p_2$ , Па	$a_2 = \frac{p_2}{p_2^0}$	$\gamma_2 = \frac{a_2}{X_2}$	$p_1$ , Па	$a_1 = \frac{p_1}{p_1^0}$	$\gamma_1 = \frac{a_1}{X_1}$
0,00	—	—	—	3166,4	10000	1,000
0,02	561,28	0,07134	3,567	3109,0	0,9819	1,002
0,05	1334,5	0,1697	3,393	3029,0	0,9567	1,007
0,10	2374,4	0,3018	0,018	2886,4	0,9116	1,013
0,15	3141,0	0,3993	2,662	2795,4	0,8830	1,039
0,20	3563,6	0,4530	2,265	2717,1	0,8581	1,073
0,25	3890,3	0,4945	1,978	2653,1	0,8379	1,117
0,30	4154,3	0,5280	1,760	2581,1	0,8177	1,168
0,35	4346,2	0,5523	1,578	2529,1	0,7987	1,229
0,40	4554,2	0,5788	1,447	2451,8	0,7743	1,291
0,45	4744,9	0,6030	1,340	2379,8	0,7516	1,156
0,50	4898,2	0,6225	1,245	2290,4	0,7234	1,447
0,55	5142,2	0,6834	1,188	2206,5	0,6968	1,548
0,60	5414,1	0,6882	1,147	2057,1	0,6497	1,624
0,65	5664,8	0,7202	1,108	1879,8	0,5937	1,696
0,70	5930,1	0,7539	1,077	1695,8	0,5856	1,785
0,75	6175,4	0,7858	1,047	1523,8	0,4813	1,925
0,80	6472,7	0,8224	1,028	1283,9	0,4055	2,028
0,85	6855,3	0,8713	1,025	1079,9	0,3411	2,274
0,90	7215,3	0,9171	1,019	799,9	0,2527	2,527
0,95	7551,2	0,9595	1,010	400,0	0,1263	2,526
0,98	7743,2	0,9839	1,004	160,0	0,0506	2,528
1,00	7867,2	1,0000	1,000	—	—	—

Подставляя в (VI.47) соотношение (VI.15) и имея в виду, что в симметричной системе  $\bar{G}_i^0 = G_i^0$ , получаем

$$\Delta G = X_1 RT \ln X_1 \gamma_1 + X_2 RT \ln X_2 \gamma_2. \quad (\text{VI. 48})$$

На рис. 6 приводится графическая зависимость  $p_2/X_2$  от  $X_2$ . При  $X_2 \rightarrow 0$  коэффициент активности  $\gamma_{2(\text{несим})} \rightarrow 1$  и в соответствии с (VI.44)  $p_2/X_2 \rightarrow k_2$ . Экстраполяция на  $X_2 = 0$  дает  $k_2 = 220,0$  (рис. 6). Пересчитанный коэффициент по (VI.46) равен:  $\gamma_{2(\text{сим})}/\gamma_{2(\text{несим})} = 220,0/59,01 = 3,72$ .

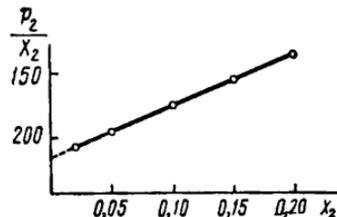


Рис. 6. Определение константы  $k_2$  в (VI.44) для системы этанол—вода при 298,15 К

При увеличивающемся разбавлении раствора, т. е. при  $X_2 \rightarrow 0$ , коэффициент активности растворенного вещества в несимметричной системе стандартных состояний по определению будет стремиться к 1, т. е. ( $\gamma_{2(\text{несим})} \rightarrow 1$ ) и уравнение (VI.46) перейдет в

$$\gamma_{2(\text{сим})} = k_2 / p_2^0. \quad (\text{VI.49})$$

Так как ни  $k_2$ , ни  $p_2^0$ , ни их отношение от концентрации раствора не зависят, то и величина  $\gamma_{2(\text{сим})}$  тоже не будет зависеть от концентрации. Таким образом, пересчетный коэффициент от  $\gamma_{2(\text{сим})}$  к  $\gamma_{2(\text{несим})}$  будет равен коэффициенту активности растворенного вещества в разбавленном растворе в симметричной системе стандартных состояний, причем разбавление раствора должно быть столь велико, что коэффициент активности перестает зависеть от концентрации.

При энергичном химическом взаимодействии компонентов раствора область таких разбавлений не всегда может быть доступна экспериментальному исследованию, поэтому для определения пересчетного коэффициента иногда используют экстраполяцию зависимости  $\gamma_{2(\text{сим})}$  от  $X_2$  на  $X_2 = 0$ .

В системе этанол — вода даже в разбавленных растворах, как это видно из данных табл. 7, коэффициент активности этанола постоянным не остается. На графике зависимости  $\gamma_{2(\text{сим})}$  от  $X_2$  точки в довольно широком интервале концентраций разбавленных растворов укладываются на прямую, которая при экстраполяции на  $X_2 = 0$  дает 3,72 (рис. 7), что совпадает с величиной из данных рис. 6 и уравнения (VI.46).

Кроме расчета по давлению пара активность растворенного вещества может быть рассчитана по уравнению Гиббса — Дюгема, если, конечно, активность растворителя известна. Система этанол — вода представляет в этом отношении некоторый интерес, так как результаты расчета активности этанола по уравнению Гиббса — Дю-

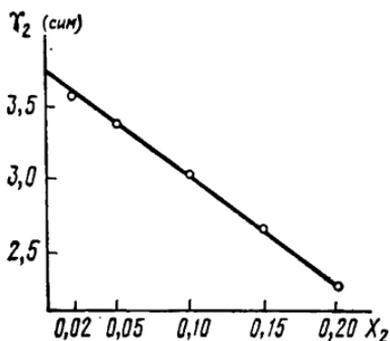


Рис. 7. Определение  $\gamma_{2(\text{сим})}$  в системе этанол—вода при  $X_2 \rightarrow 0$  при 298,15 К

гема в этой системе можно сравнить с результатами прямого расчета по давлению пара этанола.

В соответствии с (III.31)

$$d\bar{G}_2 = -\frac{X_1}{X_2} d\bar{G}_1 \quad (\text{VI.50})$$

или после интегрирования

$$\bar{G}_2 - \bar{G}'_2 = -\int_{X'_1}^{X_1} (X_1/X_2) d\bar{G}_1. \quad (\text{VI.51})$$

Пределы интегрирования записаны, как видно, упрощенно. Имея в виду (VI.11), заменяем парциальную мольную величину активностью:

$$\ln \tilde{a}_2 - \ln \tilde{a}'_2 = -\int_{X'_1}^{X_1} (X_1/X_2) d \ln \tilde{a}_1. \quad (\text{VI.52})$$

В симметричной системе стандартных состояний интегрирование следует проводить от  $X_1$ , характеризующей раствор данного состава, до  $X'_1=0$  (или, что то же,  $X_2=1$ ) или  $X_1/X_2=0$ . В точке, отвечающей чистому этанолу,  $X_2=1$  и, по определению,  $a'_2=1$ . С учетом этого обстоятельства уравнение (VI.52) можно переписать:

$$\ln \tilde{a}_2 = -\int_0^{X_1} [(X_1/X_2) d \ln \tilde{a}_1]. \quad (\text{VI.53})$$

На рис. 8 представлен график в координатах  $X_1/X_2 - \lg a_{\text{H}_2\text{O}}$ , по которому вычислялся интеграл

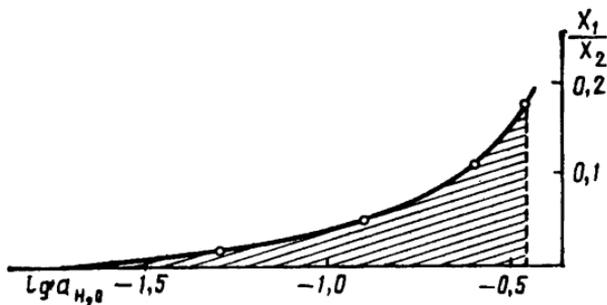


Рис. 8. График для интегрирования (VI.53) и расчета активности этанола по данным об активности воды в системе этанол—вода

(VI.53) методом площадей. Результаты расчетов частично приводятся в табл. 8, где для сравнения помещены также соответствующие данные из табл. 7, полученные как результат прямого расчета по давлению пара этанола над раствором в исследуемой системе.

Таблица 8

**Активность этанола в концентрированных водно-этанольных растворах при 298,15К**

Молярная доля этанола $X_2$	Активность $a_2$	
	по уравнению Гиббса— Дюгема	$a_2 = p_2/p_2^0$
0,98	0,994	0,984
0,95	0,957	0,960
0,90	0,914	0,917
0,85	0,873	0,871

В табл. 8 приводятся данные лишь для наиболее концентрированных растворов, где ошибки экстраполяции наиболее заметны. Совпадение величин, полученных по уравнению Гиббса — Дюгема и по результатам прямого расчета, как видно из табл. 8, вполне удовлетворительное.

Использование различных концентрационных шкал и различных стандартных состояний можно проследить на примере какой-либо хорошо изученной системы, например серная кислота — вода.

Активность  $H_2SO_4$  в растворе в принципе можно рассчитать по уравнению Гиббса — Дюгема, используя экспериментальные данные о давлении пара  $H_2O$  над растворами  $H_2SO_4$ . Экспериментальные данные по давлению паров воды над растворами серной кислоты приведены в табл. 9. Там же даются рассчитанные по этим данным активность и коэффициенты активности воды в исследуемых растворах.

Активность  $H_2SO_4$  в этих растворах рассчитывается по уравнению (VI.52). Вместо активности можно использовать коэффициенты активности. Действительно, соотношение  $dX_1 = -dX_2$  эквивалентно выражению  $X_1 d \ln X_1 = -X_2 d \ln X_2$  и, следовательно,

$$d \ln X_2 = -\frac{X_1}{X_2} d \ln X_1. \quad (VI.54)$$

Давление паров воды и коэффициенты активности компонентов  
в системе  $H_2SO_4-H_2O$  при 298,15К  
(симметричная система стандартных состояний)

Концентрация $H_2SO_4$		$H_2O$			$H_2SO_4$		
молярная доля $X_2$	мас. доля, %	$p_1$ , Па	$a_1=p_1/p_1^0$	$\gamma_1=a_1/X_1=$ $=p_1/(p_1^0 X_1)$	$X_1/X_2$	$-\lg \gamma_2$	$\gamma_2$
0	0	3166,4	1,0000	1,0000	—	—	—
0,0177	8,932	3046,6	0,9622	0,9795	55,497	9,858	$1,39 \cdot 10^{-10}$
0,030	14,411	2938,1	0,9279	0,9565	32,333	9,506	$3,12 \cdot 10^{-10}$
0,050	22,272	2710,7	0,8561	0,9012	19,000	8,862	$1,37 \cdot 10^{-9}$
0,10	37,691	1940,6	0,6129	0,6810	9,000	7,305	$4,95 \cdot 10^{-8}$
0,15	48,999	1178,2	0,3721	0,4378	5,667	5,988	$1,03 \cdot 10^{-6}$
0,20	57,646	638,60	0,2017	0,2521	4,000	4,818	$1,52 \cdot 10^{-5}$
0,25	64,472	315,57	$9,97 \cdot 10^{-2}$	0,1329	3,000	3,838	$1,45 \cdot 10^{-4}$
0,30	69,999	142,79	$4,51 \cdot 10^{-2}$	$6,44 \cdot 10^{-2}$	2,333	3,004	$9,91 \cdot 10^{-4}$
0,35	74,574	62,26	$1,97 \cdot 10^{-2}$	$3,03 \cdot 10^{-2}$	1,857	2,313	$4,86 \cdot 10^{-3}$
0,40	78,399	26,03	$8,21 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-2}$	1,500	1,737	$1,83 \cdot 10^{-2}$
0,45	81,666	9,119	$2,88 \cdot 10^{-3}$	$5,24 \cdot 10^{-3}$	1,222	1,252	$5,60 \cdot 10^{-2}$
0,50	84,482	5,173	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$3,27 \cdot 10^{-3}$	1,000	0,941	0,115
0,55	86,935	2,067	$6,53 \cdot 10^{-4}$	$1,45 \cdot 10^{-3}$	0,8180	0,655	0,221
0,60	89,090	1,001	$3,16 \cdot 10^{-4}$	$7,91 \cdot 10^{-4}$	0,6670	0,459	0,348
0,65	91,000	0,519	$1,64 \cdot 10^{-4}$	$4,68 \cdot 10^{-4}$	0,5385	0,320	0,479
0,70	92,702	0,236	$7,45 \cdot 10^{-5}$	$2,48 \cdot 10^{-4}$	0,4286	0,230	0,589
0,75	94,231	0,152	$4,80 \cdot 10^{-5}$	$1,92 \cdot 10^{-4}$	0,3333	0,155	0,700
0,80	95,610	$8,081 \cdot 10^{-2}$	$2,54 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$	0,2500	0,104	0,787
0,85	96,860	$4,226 \cdot 10^{-2}$	$1,34 \cdot 10^{-5}$	$8,91 \cdot 10^{-5}$	0,1765	0,070	0,851
0,90	98,000	$1,613 \cdot 10^{-2}$	$5,09 \cdot 10^{-6}$	$5,09 \cdot 10^{-5}$	0,1111	0,040	0,912
0,95	99,042	$4,226 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-6}$	$2,67 \cdot 10^{-5}$	0,0526	0,0150	0,966
0,98	99,627	$8,266 \cdot 10^{-4}$	$2,61 \cdot 10^{-7}$	$1,31 \cdot 10^{-5}$	0,0204	0,0050	0,986
0,99	99,815	$2,386 \cdot 10^{-4}$	$7,53 \cdot 10^{-8}$	$7,53 \cdot 10^{-6}$	0,0101	0,0016	0,996
1,00	100,000	$4,946 \cdot 10^{-6}$	$1,56 \cdot 10^{-9}$	—	—	0,000	1,000

Вычитая уравнение (VI.54) из (VI.52), получаем

$$\ln \gamma_2 - \ln \gamma_2' = - \int_{X_1'}^{X_1} (X_1/X_2) d \ln \gamma_1. \quad (VI.55)$$

Как уже говорилось, в симметричной системе стандартных состояний интегрирование следует проводить от  $X_1$ , характеризующей раствор данного состава, до  $X_1'=0$  (или, что то же,  $X_2=1$ ) или  $X_1/X_2=0$ . В точке, отвечаю-

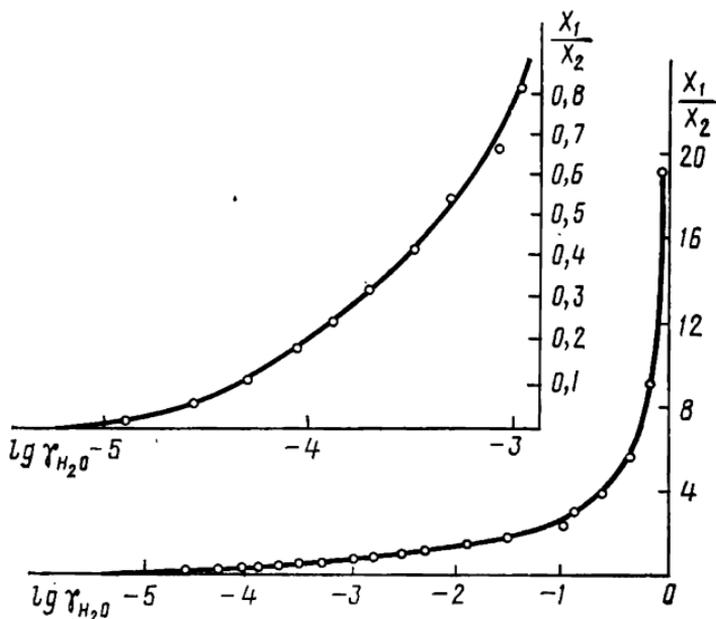


Рис. 9. Определение коэффициента активности  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по давлению пара  $\text{H}_2\text{O}$  над водными растворами кислоты при 298,15 К путем интегрирования (VI.56)

щей составу чистого компонента, в данном случае 100%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $X_2=1$ , по определению,  $\gamma_2'=1$  и уравнение (VI.55) переходит в

$$\ln \gamma_2 = - \int_0^{X_1} (X_1/X_2) d \ln \gamma_1. \quad (\text{VI.56})$$

Интеграл (VI.56) находим графически методом площадей (рис. 9). Результаты расчета сведены в табл. 9. Большой интерес представляет сравнение этих данных с результатами независимых определений коэффициента активности серной кислоты каким-либо другим экспериментальным методом, например потенциометрическим. Это интересно еще и потому, что при потенциометрическом исследовании серную кислоту рассматривают как электролит. Некоторые результаты потенциометрического исследования растворов серной кислоты в сравнении с данными табл. 9 приводятся в следующем разделе этой главы.

## 2. ПАРЦИАЛЬНЫЙ МОЛЯРНЫЙ ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ИОНОВ В РАСТВОРЕ

Химический потенциал ионов только данного заряда можно определить уравнением

$$\bar{G}_i = \left( \frac{\partial G_{\text{общ}}}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}, \quad (\text{VI.57})$$

где  $n_i$  относится к ионам одного заряда, а  $n_j$  — другого. Тогда

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + RT \ln \tilde{a}_i = \mu_i^0 + RT \ln \tilde{a}_i. \quad (\text{VI.58})$$

Активность иона в уравнении (VI.58) также безразмерна, как и активность компонента в уравнении (VI.5).

Если 1 моль электролита образует в растворе  $\nu_K$  молей катионов с зарядом  $z_K$  и  $\nu_A$  молей анионов с зарядом  $z_A$ , то в растворе электролита с моляльностью  $m$  концентрации ионов будут равны:

$$m_K = \nu_K m; \quad m_A = \nu_A m \quad (\text{VI.59})$$

и их коэффициенты активности по аналогии с (VI.13) будут определяться как

$$\gamma_K = a_K/m_K; \quad \gamma_A = a_A/m_A. \quad (\text{VI.60})$$

С учетом этих соотношений уравнение (VI.58) принимает вид

$$\bar{G}_K = \bar{G}_K^0 + RT \ln \tilde{a}_K = \bar{G}_K^0 + RT \ln \tilde{m}_K \gamma_K; \quad (\text{VI.61})$$

$$\bar{G}_A = \bar{G}_A^0 + RT \ln \tilde{a}_A = \bar{G}_A^0 + RT \ln \tilde{m}_A \gamma_A.$$

В соответствии с условием электронейтральности раствора

$$\bar{G}_2 = \bar{G}_2^0 + RT \ln \tilde{a}_2 = \nu_K \bar{G}_K + \nu_A \bar{G}_A; \quad \bar{G}_2^0 = \nu_K \bar{G}_K^0 + \nu_A \bar{G}_A^0. \quad (\text{VI.62})$$

Подставляя в (VI.62) соотношение (VI.61), получаем

$$\bar{G}_2^0 + RT \ln \tilde{a}_2 = \nu_K \bar{G}_K^0 + \nu_K RT \ln \tilde{m}_K + \nu_A \bar{G}_A^0 + \nu_A RT \ln \tilde{m}_A. \quad (\text{VI.63})$$

Отсюда следует

$$a_2 = a_K^{\nu_K} a_A^{\nu_A}. \quad (\text{VI.64})$$

С учетом (VI.13) и (VI.59) уравнение (VI.64) преобразуем в

$$a_{\pm} = \nu_K^{\nu} \nu_a^{\nu} m^{\nu} \gamma_{(m)K}^{\nu} \gamma_{(m)a}^{\nu}, \quad (\text{VI.65})$$

где  $\nu$  представляет сумму:

$$\nu = \nu_K + \nu_a. \quad (\text{VI.66})$$

Если ввести средний коэффициент активности ионов согласно определению

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_K^{\nu} \gamma_a^{\nu}, \quad (\text{VI.67})$$

то уравнение (VI.65) приобретает вид

$$a_{\pm} = \nu_K^{\nu} \nu_a^{\nu} (m \gamma_{\pm})^{\nu} = (Q m \gamma_{\pm})^{\nu}, \quad (\text{VI.68})$$

где

$$Q = \left( \nu_K^{\nu} \nu_a^{\nu} \right)^{1/\nu} \text{ или } Q^{\nu} = \nu_K^{\nu} \nu_a^{\nu}. \quad (\text{VI.69})$$

Можно определить также среднюю активность

$$a_{\pm} = a_{\pm}^{\nu} \quad (\text{VI.70})$$

и среднюю ионную моляльность

$$m_{\pm}^{\nu} = \left( \nu_K^{\nu} \nu_a^{\nu} \right) m^{\nu} = (Q m)^{\nu}. \quad (\text{VI.71})$$

Сравнение (VI.70), (VI.71) и (VI.68) дает

$$a_{\pm} = a_{\pm}^{\nu} = (m_{\pm} \gamma_{\pm})^{\nu} = (Q m \gamma_{\pm})^{\nu}. \quad (\text{VI.72})$$

Таким образом, растворенный электролит наряду с активностью  $a$ , коэффициентом активности  $\gamma$  и моляльностью  $m$  можно характеризовать средней ионной активностью  $a_{\pm}$ , средним ионным коэффициентом активности  $\gamma_{\pm}$  и средней ионной моляльностью  $m_{\pm}$ .

При подстановке (VI.72) в (VI.11) получаем следующее выражение для парциального моляльного изобарного потенциала растворенного электролита:

$$\begin{aligned} \bar{G}_{\pm} &= \bar{G}_{\pm}^0 + RT \ln \tilde{a}_{\pm} = \bar{G}_{\pm}^0 + \nu RT \ln \tilde{a}_{\pm} = \bar{G}_{\pm}^0 + \nu RT \ln \tilde{m}_{\pm} \gamma_{\pm} = \\ &= \bar{G}_{\pm}^0 + \nu RT \ln Q + \nu RT \ln \tilde{m} + \nu RT \ln \gamma_{\pm}. \end{aligned} \quad (\text{VI.73})$$

Можно было бы также говорить о средней ионной молярной доле растворенного электролита:

$$X_{\pm} = m_{\pm} / \left( \frac{1000}{M_1} + \nu_m \right) \quad (\text{VI.74})$$

и соответственно о среднем ионном (в молярных долях) молярном коэффициенте активности  $\gamma_{\pm}$  ( $X$ ):

$$\bar{G} = \bar{G}_X^0 + \nu RT \ln X_{\pm} \gamma_{\pm} (X). \quad (\text{VI.75})$$

Однако практическое применение этих величин невелико и более подробное обсуждение их не требуется.

В некоторых случаях возникает необходимость по экспериментальным данным о среднем коэффициенте активности ионов какого-либо электролита найти его коэффициент активности как растворенного вещества, не считаясь с его диссоциацией, или, наоборот, рассчитать средний ионный коэффициент активности по данным о молярном коэффициенте. Для получения требуемых соотношений приравняем активности растворенного вещества, входящие в уравнение (VI.13) и (VI.68):

$$\gamma_m m = (Q m \gamma_{\pm})^{\nu}. \quad (\text{VI.76})$$

Отсюда

$$\gamma_m = (Q \gamma_{\pm})^{\nu} m^{\nu-1} \quad (\text{VI.77})$$

и

$$\gamma_{\pm} = \frac{\gamma_m^{1/\nu}}{Q m^{\nu-1/\nu}}. \quad (\text{VI.78})$$

Вполне понятно, что  $\nu_{\pm}$  и  $\gamma_m$  относятся к несимметричной системе стандартных состояний.

В табл. 10 приведены результаты потенциометрического определения среднего ионного коэффициента активности серной кислоты в молярной шкале концентраций в несимметричной системе стандартных состояний.

Совместимость данных, полученных по давлению пара, и результатов потенциометрических измерений можно установить путем проверки постоянства значений пересчетного коэффициента  $i$  в исследуемой области концентраций, так как по смыслу определения коэффициент  $i$ , равный отношению  $\gamma_2(\text{сим})/\gamma_2(\text{несим})$ , от концентрации не зависит.

Для сопоставления данных пересчитаем коэффициенты активности серной кислоты, приведенные в табл. 9, в молярную шкалу концентраций. Сначала с помощью

Коэффициенты активности серной кислоты  
в водном растворе при 298,15К

$m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	Потенциометрия		Давление пара воды (см. табл. 9)	
	$\gamma_{\pm}$ (несим)	$\gamma(m)$ (сим)	$\gamma(m)$ (несим)	$\gamma_{\pm}$ (несим)
1,000	0,1361	$1,37 \cdot 10^{-10}$	$9,45 \cdot 10^{-3}$	0,133
2,000	0,1276	$4,31 \cdot 10^{-10}$	$2,97 \cdot 10^{-2}$	0,123
3,000	0,1422	$1,43 \cdot 10^{-9}$	$9,86 \cdot 10^{-2}$	0,140
4,000	0,1700	$4,40 \cdot 10^{-9}$	0,303	0,168
5,000	0,2081	$1,30 \cdot 10^{-8}$	0,897	0,208
6,000	0,2567	$3,76 \cdot 10^{-8}$	2,59	0,262
7,000	0,3166	$9,15 \cdot 10^{-8}$	6,31	0,318
8,000	0,386	$2,10 \cdot 10^{-7}$	14,48	0,384
9,000	0,467	$4,67 \cdot 10^{-7}$	32,21	0,463
10,000	0,559	$1,01 \cdot 10^{-6}$	69,66	0,558
11,000	0,661	$1,97 \cdot 10^{-6}$	135,9	0,655
12,000	0,770	$3,78 \cdot 10^{-6}$	260,7	0,768
13,000	0,888	$7,11 \cdot 10^{-6}$	490,3	0,898
14,000	1,017	$1,29 \cdot 10^{-5}$	889,7	1,042
15,000	1,154	$2,13 \cdot 10^{-5}$	1 469	1,177
16,000	1,300	$3,45 \cdot 10^{-5}$	2 379	1,324
17,000	1,450	$5,52 \cdot 10^{-5}$	3 807	1,488
18,000	1,608	$8,68 \cdot 10^{-5}$	5 986	1,665
19,000	1,771	$1,31 \cdot 10^{-4}$	9 034	1,842
20,000	1,940	$1,90 \cdot 10^{-4}$	13 100	2,016

формул табл. 1 перейдем от молярных долей к концентрации раствора, выраженной в единицах моляльности, а затем с помощью (VI.26) рассчитаем коэффициенты активности серной кислоты в моляльной шкале концентраций. Они, разумеется, по-прежнему будут относиться к симметричной системе стандартных состояний. Если теперь по формуле (VI.77) пересчитать данные потенциометрических измерений о среднем ионном коэффициенте активности и определить коэффициент активности серной кислоты как растворенного вещества, то пересчетный коэффициент  $i$ , очевидно, можно получить прямым сравнением величин  $\gamma_2$  для раствора одной и той же концентрации.

У серной кислоты  $\nu=3$ ,  $Q^{\nu}=4$  и уравнение (VI.77) принимает вид

$$\gamma_2 (\text{несим}) = 4m^2 \gamma_{\pm}^3 (\text{несим}), \quad (\text{VI.79})$$

где нижним индексом у  $\gamma_{\pm}$  в формуле (VI.79) отмечено,

что коэффициенты активности относятся к несимметричной системе стандартных состояний.

Рассчитаем коэффициент  $i$  для одномоляльного раствора, для которого  $\gamma_{\pm(\text{несим})} = 0,1316$  и по формуле (VI.79)  $\gamma_{2(\text{несим})} = 4 \cdot 1 (0,1316)^3 = 9,12 \cdot 10^{-3}$ . Прямое сравнение этой величины с  $\gamma_{2(\text{сим})} = 1,37 \cdot 10^{-10}$  из табл. 9 дает  $i = \gamma_{2(\text{сим})} / \gamma_{2(\text{несим})} = 1,37 \cdot 10^{-10} / (9,12 \cdot 10^{-3}) = 1,50 \cdot 10^{-8}$ .

Таким же путем можно найти пересчетный коэффициент  $i$  для любого другого исследуемого раствора серной кислоты. Независимость величины  $i$  от концентрации будет прямо указывать на совместимость данных, полученных разными методами.

Можно, однако, с помощью коэффициента  $i$  для одного (или нескольких) из исследуемых растворов пересчитать данные по давлению пара из симметричной системы стандартных состояний в несимметричную систему, рассчитать по (VI.79) средний ионный коэффициент активности и сравнить полученные результаты по коэффициентам активности непосредственно с результатами потенциометрических измерений. Хотя оба пути представляют собой по сути дела одно и то же, непосредственное сравнение данных по коэффициентам активности является более наглядным. В табл. 10 даны результаты пересчета данных по давлению пара в несимметричную систему стандартных состояний с использованием численной величины  $i = 1,45 \cdot 10^{-8}$  и средние ионные коэффициенты активности, вычисленные по (VI.79). Совпадение с данными потенциометрических измерений, как можно видеть, вполне удовлетворительное.

В термодинамике растворов электролитов обычно используется несимметричная система стандартных состояний и моляльная шкала концентраций. По определению, в стандартном состоянии  $a_2 = 1$ , т. е. активность растворенного вещества в стандартном состоянии равна 1. Однако не любой раствор с активностью, равной 1, является стандартным. Стандартным является раствор, в котором средняя моляльность и средний коэффициент активности равны единице при всех температурах и давлениях. Это гипотетический раствор, т. е. физически такое состояние не реализуется.

Известен ряд растворов, в которых средняя активность растворенного вещества равна 1 при какой-то температуре или в некотором интервале температур. Например, коэффициент активности 1,734 моляльного раство-

ра KCl при 298,15 К равен 0,577 и его активность, следовательно, равна (1,734·0,577=1,00). Однако этот раствор не является стандартным, так как единице равна лишь активность при одной температуре, а не моляльность и коэффициент активности. Не является стандартным и бесконечно разбавленный раствор, так как, хотя средний ионный коэффициент активности в таком растворе равен 1, химический потенциал растворенного вещества в соответствии с (VI.14) будет стремиться к минус бесконечности. При выборе других единиц измерения концентрации можно говорить, например, о гипотетическом одномолярном растворе и т. д. Однако наибольшее применение в термодинамике растворов электролитов нашел способ выражения концентраций в единицах моляльности, в связи с чем, если не будет сделано специальных оговорок, концентрация раствора в дальнейшем будет выражаться в этой шкале.

Обсуждение некоторых логических трудностей, возникающих при рассмотрении стандартных растворов так называемых несимметричных электролитов [CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и т. д.] имеется, например, в известной монографии Робинсона и Стокса. Их рассуждения, в основном, сводятся к следующему. Сравним стандартные растворы, например KCl и CaCl<sub>2</sub>. Активность растворенного вещества по определению равна 1 при средней моляльности и среднем коэффициенте активности, равными единице. В соответствии с этим в стандартном растворе KCl  $a_{KCl} = a_{\pm}^2(KCl) = m_{\pm}(KCl)\gamma_{\pm}^2(KCl) = m^2_{KCl}\gamma^2_{KCl}$ . При полной диссоциации соли моляльность каждого из ионов также равна единице:  $m_{K^+} = m_{Cl^-} = 1$ . В стандартном растворе CaCl<sub>2</sub> также  $a_{CaCl_2} = 1$  и

$$a_{CaCl_2} = a_{\pm}^3(CaCl_2) = (m_{\pm}(CaCl_2)\gamma_{\pm}(CaCl_2))^3 = 4m^3_{CaCl_2}\gamma^3_{\pm}(CaCl_2)$$

По определению стандартного состояния  $\gamma_{\pm} = 1$  и  $m_{\pm} = 1$ , откуда получаем, что  $4m_{CaCl_2} = 1$  и, следовательно,  $m_{CaCl_2} = 4^{-1/3}$ . При полной диссоциации CaCl<sub>2</sub> моляльность ионов кальция равна также  $4^{-1/3}$ , а ионов хлора  $2 \cdot 4^{-1/3}$ .

Таким образом, моляльность ионов хлора в стандартных состояниях в растворах KCl и CaCl<sub>2</sub> оказывается различной: в стандартном растворе KCl моляльность Cl<sup>-</sup> равна 1, а в растворе CaCl<sub>2</sub> составляет  $2 \cdot 4^{-1/3}$ . Такое различие нежелательно, поскольку единое определение стандартного состояния для всех ионов независимо от типа соли обладает рядом очевидных преимуществ.

Для преодоления этой трудности по Робинзону и Стоксу переводим 1 моль ионов кальция из гипотетического раствора моляльности  $4^{-1/3}$  в гипотетический раствор моляльности 1, при этом переходе коэффициент активности ионов кальция остается равным 1 ( $\gamma_{Ca^{2+}} = 1$ ). Приращение изобарного потенциала в этом процессе равно

$$\Delta \bar{G}_{\text{Ca}^{2+}} = RT \ln (m_2/m_1) = -RT \ln 4^{-1/3} = 1/3 RT \ln 4. \quad (1)$$

При переводе ионов хлора из гипотетического раствора моляльности  $2 \cdot 4^{-1/3}$  в гипотетический раствор моляльности 1 и сохранении в обоих растворах  $\gamma_{\text{Cl}^-} = 1$  изменение изобарного потенциала равно

$$\begin{aligned} 2\Delta \bar{G}_{\text{Cl}^-} &= 2RT \ln (m_2/m_1) = -2RT \ln 2 \cdot 4^{-1/3} = \\ &= -RT \ln 4 + 2/3 RT \ln 4 = -1/3 RT \ln 4. \end{aligned} \quad (2)$$

При суммировании выражений (1) и (2) получаем

$$\Delta \bar{G}_{\text{Ca}^{2+}} + 2\Delta \bar{G}_{\text{Cl}^-} = 1/3 RT \ln 4 - 1/3 RT \ln 4 = 0.$$

Таким образом, в процессе переноса моля  $\text{CaCl}_2$  из гипотетического раствора со средней ионной моляльностью, равной 1, в гипотетический раствор, в котором моляльность каждого из ионов равна 1, изменения изобарного потенциала не происходит. Это снимает противоречие между определением стандартного состояния как гипотетического раствора при средней моляльности, равной 1, и гипотетического раствора, в котором моляльность каждого из ионов равна 1. Вполне понятно, что такие рассуждения остаются справедливыми лишь для гипотетических растворов и теряют смысл для реальных.

Таким образом, химический потенциал так же, как и другие термодинамические свойства растворенного электролита в стандартном состоянии, можно представить в виде суммы химических потенциалов отдельных ионов в стандартном состоянии. Такой же суммой могут быть представлены и другие термодинамические свойства растворенного электролита в стандартном состоянии. Суммирование, естественно, следует производить с учетом стехиометрических коэффициентов в формуле растворенного электролита. В соответствии с этим парциальный молярный изобарный потенциал электролита  $M_p A_q$  в стандартном растворе записывается как

$$\bar{G}_{M_p A_q}^0 = p \bar{G}_M^0 + q \bar{G}_A^0. \quad (\text{VI.80})$$

Если для какого-то иона в стандартном состоянии произвольно принять численное значение изобарного потенциала, то изобарный потенциал всех остальных ионов (катионов и анионов) может быть рассчитан из величин, известных для электролита в целом. Это же остается справедливым и для других термодинамических свойств стандартного раствора электролита. Обычно за нуль принимают стандартные термодинамические свойства иона водорода.

### 3. ПАРЦИАЛЬНЫЙ МОЛЯРНЫЙ ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РАСТВОРИТЕЛЯ, ЕГО АКТИВНОСТЬ И ОСМОТИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ

Коэффициент активности растворителя оказывается сравнительно мало чувствительной характеристикой неидеальности. Для характеристики неидеальности растворителя в термодинамике растворов электролитов обычно используют осмотический коэффициент. Его определение также связано со шкалой концентраций.

В моляльной шкале осмотический коэффициент  $\varphi$ , который обычно называют практическим, определяется соотношением

$$\ln \tilde{a}_1 = - \frac{\nu m M_1}{1000} \varphi \quad (\text{VI.81})$$

или для водных растворов

$$\varphi = - \frac{55,51}{\nu m} \ln \tilde{a}_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (\text{VI.82})$$

Тогда парциальный моляльный изобарный потенциал растворителя

$$\bar{G}_1 = \bar{G}_1^0 + RT \ln \tilde{a}_1 = \bar{G}_1^0 - RT \frac{\nu m M_1}{1000} \varphi \quad (\text{VI.83})$$

или для водных растворов

$$\bar{G}_1 = \bar{G}_1^0 - RT \frac{\nu m}{55,51} \varphi. \quad (\text{VI.84})$$

При выражении концентрации молярными долями получаем так называемый рациональный осмотический коэффициент  $g$ :

$$\ln \tilde{a}_1 = g \ln X_1 = -g \ln \left[ 1 + \frac{\nu m M_1}{1000} \right]. \quad (\text{VI.85})$$

Разлагая (VI.85) в ряд и ограничиваясь двумя первыми членами, получаем

$$g \ln \left( 1 + \frac{\nu m M_1}{1000} \right) \approx g \left[ \frac{\nu m M_1}{1000} - \frac{1}{2} \left( \frac{\nu m M_1}{1000} \right)^2 \right]. \quad (\text{VI.86})$$

При сочетании (VI.81) с (VI.85) получаем соотношения между осмотическими коэффициентами

$$g \ln X_1 = - \frac{\nu m M_1}{1000} \varphi \quad (\text{VI.87})$$

или с учетом (VI.86)

$$\varphi \approx g \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{\nu m M_1}{1000} \right). \quad (\text{VI.88})$$

Соотношение между коэффициентом активности растворенного вещества и осмотическим коэффициентом растворителя можно вывести на основании уравнения Гиббса — Дюгема. Дифференцируем (VI.73) и (VI.83) и подставляем результат в уравнение (III.29):

$$\frac{1000}{M_1} d \ln \tilde{a}_1 = - \nu m d \ln (\tilde{m} \gamma_{\pm}). \quad (\text{VI.89})$$

Для водных растворов оно имеет вид

$$55,51 d \ln \tilde{a}_{\text{H}_2\text{O}} = - \nu m d \ln (\tilde{m} \gamma_{\pm}). \quad (\text{VI.90})$$

Если подставить в (VI.90) результат дифференцирования уравнения (VI.82) как  $-55,51 d \ln \tilde{a}_2 = \nu m d \varphi + \nu \varphi dm$ , можно получить

$$d \ln \gamma_{\pm} = d\varphi + (\varphi - 1) \frac{dm}{m}. \quad (\text{VI.91})$$

Интегрирование (VI.91) дает

$$\ln \gamma_{\pm} = (\varphi - 1) + \int_0^m (\varphi - 1) d \ln \tilde{m} \quad (\text{при } m = 0 \quad \varphi = 1). \quad (\text{VI.92})$$

При интегрировании (VI.91) можно также получить

$$\varphi = 1 + \frac{1}{m} \int_0^m \tilde{m} d \ln \gamma_{\pm}. \quad (\text{VI.93})$$

Рассчитаем в качестве примера осмотические коэффициенты воды в растворах серной кислоты по данным о коэффициентах активности из потенциометрических измерений (см. табл. 10) и сравним полученные результаты с величинами, вычисленными непосредственно по формуле (VI.82) и цифрам табл. 9, т. е. с данными по давлению пара. Интеграл уравнения (VI.93) вычисляем графически (рис. 10). Результаты расчета сведены в табл. 11.

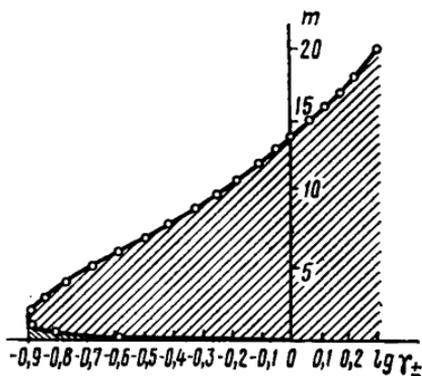


Рис. 10. Графическое интегрирование (VI.93) для расчета осмотического коэффициента в растворах  $H_2SO_4$  при 298,15 К по данным о  $\gamma_{\pm}$  из потенциометрических измерений

Таблица 11

Осмотические коэффициенты воды в растворе  $H_2SO_4$  при 298,15К

$m_{H_2SO_4}$	Потенциометрические измерения		Давление пара	
	$\gamma_{\pm}$	$\varphi$ по (VI.93)	$a_{H_2O} = p/p^0$	$\varphi$ по (VI.99)
1,0	0,1316	0,720*	0,9618	0,721
2,0	0,1276	0,840	0,9126	0,846
3,0	0,1422	0,980	0,8516	0,991
4,0	0,1700	1,140	0,7799	1,150
5,0	0,2081	1,280	0,7032	1,303
6,0	0,2567	1,43	0,6259	1,445
7,0	0,3166	1,56	0,5509	1,576
8,0	0,386	1,68	0,4814	1,691
9,0	0,467	1,78	0,4180	1,793
10,0	0,559	1,88	0,3612	1,884
11,0	0,661	1,96	0,3111	1,964
12,0	0,770	2,03	0,2681	2,030
13,0	0,880	2,08	0,2306	2,088
14,0	1,017	2,12	0,1980	2,140
15,0	1,154	2,17	0,1698	2,187
16,0	1,300	2,22	0,1456	2,228
17,0	1,450	2,25	0,1252	2,262
18,0	1,608	2,29	0,1076	2,292
19,0	1,771	2,32	0,0925	2,318
20,0	1,940	2,34	0,0796	2,341

\* При графическом интегрировании учтены коэффициенты активности в более разбавленных растворах.

Результаты расчета по уравнению (VI.93), как видно, вполне удовлетворительно совпадают с результатами прямого измерения давления пара.

Изобарный молярный потенциал водного раствора электролита моляльности  $m$  можно найти, подставляя в уравнение (III.32) соотношения (VI.83) и (VI.73):

$$G_{\text{общ}} = 55,51 \left[ \bar{G}_1^0 - RT \frac{\nu m \varphi}{55,51} \right] + m \left[ \bar{G}_2^0 + \nu RT \ln \left( Q \tilde{m} \gamma_{\pm} \right) \right]. \quad (\text{VI.94})$$

Кажущийся молярный изобарный потенциал растворенного вещества по аналогии с (VI.65) равен:

$$\varphi_G = \bar{G}_2^0 + \nu RT \ln \left( Q \tilde{m} \gamma_{\pm} \right) - RT \nu \varphi. \quad (\text{VI.95})$$

В стандартном растворе, естественно,

$$\varphi_G^0 = \bar{G}_2^0. \quad (\text{VI.96})$$

По ряду причин, а главным образом в связи с редким использованием в практических расчетах величины  $\varphi_G$  в термодинамические справочники обычно не включаются.

#### 4. СВЯЗЬ $\gamma_{\pm}$ И $\varphi$ С ДРУГИМИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ РАСТВОРА

Коэффициент активности и осмотический коэффициент связаны с другими парциальными молярными характеристиками растворенного вещества и растворителя фундаментальными термодинамическими соотношениями. Важное значение имеет, например, температурная производная коэффициента активности. Чтобы получить это соотношение, разделим обе части уравнения (VI.73) на  $T$  и продифференцируем полученное выражение по температуре:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\bar{G}_2}{T} \right) \right]_{m, p} = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\bar{G}_2^0}{T} \right) \right]_{m, p} + \nu R \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial T} \right)_{m, p}. \quad (\text{VI.97})$$

При сравнении выражения (VI.97) с (IV.57) находим

$$\bar{H}_2 = \bar{H}_2^0 - \nu RT^2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial T} \right)_{m, p}. \quad (\text{VI.98})$$

В бесконечно разбавленном растворе  $\gamma_{\pm} = 1$  при всех температурах, поэтому

$$H_2^0 = \bar{H}_2^{\infty},$$

т. е. парциальная молярная энтальпия в бесконечно разбавленном  $\bar{H}_2^\infty$  и в стандартном  $\bar{H}_2^0$  растворах одинакова.

Учитывая определение относительной парциальной молярной энтальпии (IV.19) и уравнение (VI.98), можно записать

$$\bar{L}_2 = - \nu RT^2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial T} \right)_{m, p}. \quad (\text{VI.99})$$

Это важное соотношение часто используется в практике для расчета о. п. м. э. из данных по температурной зависимости коэффициента активности.

Дифференцирование по температуре уравнения (VI.98) и сравнение с соотношением (V.5) позволяет получить выражение для парциальной молярной теплоемкости растворенного вещества:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} (\bar{H}_2) \right]_{m, p} = \bar{C}_{p_2} = \bar{C}_{p_2}^0 - \nu R \left[ T^2 \left( \frac{\partial^2 \ln \gamma_{\pm}}{\partial T^2} \right)_{m, p} + 2T \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial T} \right)_{m, p} \right]. \quad (\text{VI.100})$$

Так как в бесконечно разбавленном растворе коэффициент активности равен единице и не зависит от температуры, парциальные молярные теплоемкости в бесконечно разбавленном и в стандартном растворах будут одинаковы. Второе слагаемое правой части уравнения (VI.100) в соответствии с определением (V.13) представляет относительную парциальную молярную теплоемкость растворенного вещества.

Аналогичные соотношения для растворителя получаем при делении на  $T$  и дифференцировании (VI.83) по температуре:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\bar{G}_1}{T} \right) \right]_{m, p} = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\bar{G}^0}{T} \right) \right]_{m, p} + R \left( \frac{\partial \ln \tilde{a}_1}{\partial T} \right)_{m, p} \quad (\text{VI.101})$$

или, учитывая (IV.58),

$$\bar{H}_1 = H_1^0 - RT^2 \frac{\partial \ln \tilde{a}_1}{\partial T}. \quad (\text{VI.102})$$

Сочетая (VI.102) с (IV.18), получаем

$$\bar{L}_1 = - RT^2 \left( \frac{\partial \ln \tilde{a}_1}{\partial T} \right)_{m, p}. \quad (\text{VI.103})$$

Производная  $\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right)$  при выражении через осмотический коэффициент имеет вид

$$\bar{H}_1 = H_1^0 + RT^2 \frac{\nu m M_1}{1000} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_{m, p}. \quad (\text{VI.104})$$

В практике обычно используется выражение (VI.103).

Парциальная молярная теплоемкость растворителя получается при дифференцировании (VI.102) по температуре:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} (\bar{H}_1) = \bar{C}_{p_1} = \bar{C}_{p_1}^0 - R \left[ T^2 \left( \frac{\partial^2 \ln \tilde{a}_1}{\partial T^2} \right)_{m, p} + \right. \\ \left. + 2T \left( \frac{\partial \ln \tilde{a}_1}{\partial T} \right)_{m, p} \right]. \end{aligned} \quad (\text{VI.105})$$

В соответствии с выбором стандартного состояния величины  $\bar{H}_1^0$  и  $C_{p_1}^0$  характеризуют чистый растворитель.

Связь парциальных молярных объемов с коэффициентом активности растворенного вещества и активностью растворителя выражается соотношениями

$$\begin{aligned} \bar{V}_2 = \left( \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial p} \right)_{m, T} = \left( \frac{\partial \bar{G}_2^0}{\partial p} \right)_{m, T} + \nu RT \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial p} \right)_{m, T} = \\ = \bar{V}_2^0 + \nu RT \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial p} \right)_{m, T}, \end{aligned} \quad (\text{VI.106})$$

$$\bar{V}_1 = \bar{V}_1^0 + RT \left( \frac{\partial \ln \tilde{a}_1}{\partial p} \right)_{m, T}, \quad (\text{VI.107})$$

которые получаются при сочетании (I.73) с производными (VI.73) и (VI.83) по давлению.

## 5. ПАРЦИАЛЬНАЯ МОЛЯРНАЯ ЭНТРОПИЯ

В соответствии с (III.28) энтропия раствора выражается как

$$S = n_1 \bar{S}_1 + n_2 \bar{S}_2, \quad (\text{VI.108})$$

Уравнения для парциальных молярных энтропий компонентов раствора можно получить при дифференциро-

вании (VI.83) и (VI.73) по температуре с учетом (I.72). Парциальная молярная энтропия растворителя

$$\bar{S}_1 = - \left( \frac{\partial \bar{G}_1}{\partial T} \right)_{m, p} = - \left( \frac{\partial \bar{G}_1^0}{\partial T} \right)_{m, p} - R \ln \tilde{a}_1 - RT \left( \frac{\partial \ln \tilde{a}_1}{\partial T} \right)_{m, p} = \bar{S}_1^0 - R \ln \tilde{a}_1 - RT \left( \frac{\partial \ln \tilde{a}_1}{\partial T} \right)_{m, p}. \quad (\text{VI.109})$$

Парциальная молярная энтропия растворенного вещества

$$\bar{S}_2 = \bar{S}_2^0 - \nu R \ln (Q \tilde{m} \gamma_{\pm}) - \nu RT \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial T} \right)_{m, p}. \quad (\text{VI.110})$$

Формула (VI.110) показывает, что с разбавлением раствора парциальная молярная энтропия растворенного вещества стремится к бесконечности. В стандартном растворе с единичной моляльностью  $\partial \ln \gamma_{\pm} / \partial T = 0$  и  $\bar{S}_2 = \bar{S}_2^0$ .

Так же, как и парциальный изобарный потенциал электролита в стандартном состоянии при полной ионизации, энтропию электролита можно записать в виде суммы стандартных энтропий отдельных ионов с соответствующими стехиометрическими коэффициентами:

$$\bar{S}_{M, p, A, q}^0 = p \bar{S}_M^0 + q \bar{S}_A^0. \quad (\text{VI.111})$$

Парциальные молярные энтропия, энтальпия и изобарный потенциал компонента раствора связаны между собой соотношением

$$\bar{G} = \bar{H} - T \bar{S}, \quad (\text{VI.112})$$

справедливым и для величин в стандартном состоянии.

Для относительной парциальной молярной энтропии растворенного вещества и растворителя можно записать

$$\begin{aligned} S_2^{\text{отн}} = \bar{S}_2 - \bar{S}_2^0 &= \frac{\bar{L}_2 - \nu RT \ln (Q \tilde{m} \gamma_{\pm})}{T} = \frac{\bar{L}_2}{T} - \\ &- \nu R \ln (Q \tilde{m} \gamma_{\pm}), \end{aligned} \quad (\text{VI.113})$$

$$S_1^{\text{отн}} = \bar{S}_1 - \bar{S}_1^0 = \frac{\bar{L}_1 - RT \ln \tilde{a}_1}{T} = \frac{\bar{L}_1}{T} - R \ln \tilde{a}_1. \quad (\text{VI.114})$$

Рассчитанные по этим формулам и данным табл. 9 и 11 значения относительных парциальных молярных эн-

ропий компонентов в системе  $H_2SO_4-H_2O$  при 298,15 К приведены в табл. 12.

Таблица 12

Парциальные молярные свойства компонентов в системе  $H_2SO_4-H_2O$  при 298,15К (несимметричная система, молярная шкала)

$m_{H_2SO_4}$	$H_2O$			$H_2SO_4$		
	$\frac{L_1}{Дж/моль}$	$-RT \ln \tilde{a}_1,$ Дж/моль	$\bar{S}_1^{отн},$ Дж/(моль·К)	$\bar{L}_2,$ Дж/моль	$3RT \ln 4^{1/3} \tilde{m}_\pm,$ Дж/моль	$\bar{S}_2^{отн},$ Дж/(моль·К)
1,0	25,1	96,2	0,2385	23 828	-11 644	118,97
2,0	75,3	225,9	0,5051	26 723	-6 719	112,17
3,0	267,7	397,5	0,4354	32 305	-2 900	118,08
4,0	384,9	615,0	0,7718	34 367	564,8	113,37
5,0	631,8	874,5	0,8140	37 531	3732,1	113,36
6,0	1000	1163	0,5467	39 811	6648,4	111,23
7,0	1364	1477	0,3790	43 501	9355,4	114,52
8,0	1736	1812	0,2549	46 208	11 824	115,33
9,0	2071	2163	0,3086	48 329	14 113	114,76
10,0	2397	2523	0,4226	50 961	16 234	116,48
11,0	2895	2895	0,0000	52 455	18 192	114,92
12,0	3213	3264	0,1711	54 559	19 974	116,00
13,0	3640	3640	0,0000	56 162	21 627	115,83
14,0	4050	4017	-0,1107	57 902	23 188	116,43
15,0	4561	4393	-0,5635	59 480	24 640	116,85
16,0	4925	4778	-0,4930	60 932	26 008	117,14
17,0	5305	5151	-0,5165	62 559	27 271	118,36
18,0	5732	5527	-0,6876	63 768	28 464	118,41
19,0	6761	5899	-2,8912	64 509	29 585	117,14
20,0	7155	6276	-2,9482	66 291	30 644	119,56

Относительные парциальные молярные энтропии компонентов реального раствора несут весьма ценную информацию, так как энтропийные характеристики отражают степень упорядоченности раствора в большей степени, чем другие термодинамические свойства системы.

Кажущаяся молярная энтропия растворенного вещества связана с кажущимися молярными энтальпией и изобарным потенциалом:

$$\begin{aligned} \varphi_S &= \frac{\varphi_H - \varphi_G}{T} = \frac{\varphi_H}{T} - \frac{\bar{G}_2^0}{T} - \nu R \ln (Q \tilde{m}_\pm) - \nu R \varphi = \\ &= \frac{\varphi_H}{T} - \frac{\bar{G}_2^0}{T} - \nu R (\ln (Q \tilde{m}_\pm) - \varphi). \end{aligned} \quad (VI.115)$$

Величина  $\varphi_G$  определялась уравнением (VI.95)

## 6. УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ДЛЯ НЕИДЕАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Приведенные в гл. II основные термодинамические соотношения относятся главным образом к идеальным системам, в которых химический потенциал компонента при фиксированной температуре определяется только концентрацией. Химический потенциал реальных систем, как это следует из (VI.14), зависит не только от концентрации, но и от коэффициента активности. В связи с этим термодинамические соотношения для неидеальных систем включают в себя не только концентрации, но и коэффициенты активности, т. е. активности компонентов и их функции. Так, например, если в уравнение (II.23) подставить выражение для химического потенциала компонента неидеального раствора (VI.14) и провести преобразования, аналогичные (II.25)—(II.32), то вместо соотношения (II.32) получим выражение для константы равновесия химической реакции в неидеальной системе:

$$K^0 = \frac{\tilde{a}_3^{\nu_3} \tilde{a}_4^{\nu_4}}{\tilde{a}_1^{\nu_1} \tilde{a}_2^{\nu_2}} = \frac{\tilde{C}_3^{\nu_3} \tilde{C}_4^{\nu_4}}{\tilde{C}_1^{\nu_1} \tilde{C}_2^{\nu_2}} \frac{\gamma_3^{\nu_3} \gamma_4^{\nu_4}}{\gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2}}. \quad (\text{VI.116})$$

И далее — вместо (II.34) — уравнение изотермы химической реакции для неидеальных систем:

$$\begin{aligned} \Delta G = -RT \ln K^0 + RT \ln \frac{\tilde{a}_3^{\nu_3} \tilde{a}_4^{\nu_4}}{\tilde{a}_1^{\nu_1} \tilde{a}_2^{\nu_2}} = -RT \ln K^0 + \\ + RT \ln \frac{\tilde{C}_3^{\nu_3} \tilde{C}_4^{\nu_4}}{\tilde{C}_1^{\nu_1} \tilde{C}_2^{\nu_2}} + RT \ln \frac{\gamma_3^{\nu_3} \gamma_4^{\nu_4}}{\gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2}}. \end{aligned} \quad (\text{VI.117})$$

Активности компонентов могут быть выражены в любой концентрационной шкале.

Уравнение (VI.117) показывает, что для получения из него соотношения (II.36) условия (II.35), фиксирующего только концентрацию, недостаточно — наряду с ним необходимо выполнение условия для коэффициентов активности:

$$\gamma_A = \gamma_B = \gamma_C = \gamma_D = 1. \quad (\text{VI.118})$$

Только тогда

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0. \quad (\text{VI.119})$$

В соответствии с этим величина  $\Delta G^0$  в уравнении (VI.119) характеризует уменьшение изобарного потенциала в результате химической реакции, проведенной при  $p$ ,  $T = \text{const}$  в гипотетическом стандартном растворе, в котором концентрации и коэффициенты активности исходных и конечных веществ остаются равными единице в течение всего процесса, включая исходное и конечное состояния.

Аналогичную замену концентраций на активности и их производные по температуре следует провести и в других термодинамических соотношениях, чтобы сделать эти соотношения применимыми для реальных систем.

**ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ**

**1. СОПОСТАВЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ИДЕАЛЬНОГО, БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННОГО,  
СТАНДАРТНОГО И РЕАЛЬНОГО РАСТВОРОВ**

При образовании идеального раствора из исходных компонентов не наблюдается ни термических, ни объемных эффектов.

В соответствии с (I.103) химический потенциал или парциальный молярный изобарный потенциал компонента идеального раствора равен

$$\bar{G}_{i(\text{ид})} = \bar{G}_{i(m)}^0 + RT \ln \tilde{m}_i, \quad (\text{VII.1})$$

если концентрацию выражать в единицах моляльности, и равен

$$\bar{G}_{i(\text{ид})} = \bar{G}_{i(X)}^0 + RT \ln X_i, \quad (\text{VII.2})$$

если использовать молярные доли.

Парциальная молярная энтропия может быть получена при дифференцировании (VII.1) или (VII.2) по температуре с учетом соотношения (I.72). В моляльной шкале концентраций это дает

$$\begin{aligned} \bar{S}_{i(\text{ид})} &= - \left( \frac{\partial \bar{G}_{i(\text{ид})}}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial \bar{G}_{i(m)}^0}{\partial T} \right)_p - \\ &- R \ln \tilde{m}_i = \bar{S}_{i(m)}^0 - R \ln \tilde{m}_i. \end{aligned} \quad (\text{VII.3})$$

Для растворов, состав которых выражается молярными долями, уравнение аналогично:

$$\bar{S}_{i(\text{ид})} = \bar{S}_{i(X)}^0 - R \ln X_i. \quad (\text{VII.4})$$

Изобарный потенциал идеального раствора, состоящего из  $n_1$  молей компонента 1 и  $n_2$  молей компонента 2, будет равен

$$\begin{aligned} G_{\text{ид}}(\text{общ}) &= n_1 \left( \bar{G}_1^0 + RT \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) + \\ &+ n_2 \left( \bar{G}_2^0 + RT \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \end{aligned} \quad (\text{VII.5})$$

или в расчете на 1 моль раствора

$$G_{\text{ид (общ)}}/(n_1 + n_2) = G_{\text{ид}} = X_1 (\bar{G}_1^0(X) + RT \ln X_1) + X_2 (\bar{G}_2^0(X) + RT \ln X_2). \quad (\text{VII.6})$$

Если концентрацию раствора выражать в единицах моляльности, то, очевидно, изобарный потенциал системы, образованной  $n_1 = 1000/M_1$  молями растворителя и  $n_2 = m$  молями растворенного вещества, будет равен

$$G_{\text{ид (общ)}} = \frac{1000}{M_1} (\bar{G}_1^0(X) + RT \ln X_1) + m (\bar{G}_2^0(m) + RT \ln \tilde{m}). \quad (\text{VII.7})$$

$\bar{G}_1^0(X)$  и  $\bar{G}_2^0(m)$  относятся к несимметричной системе стандартных состояний.

Молярная доля растворителя  $X_1$  связана с моляльностью раствора  $m$  соотношением

$$X_1 = 1 - X_2 = 1 - \frac{m}{m + 10^3/M_1} = \frac{1}{mM_1/10^3 + 1}.$$

Разложение  $\ln(1 + mM_1/10^3)$  в ряд дает

$$\ln(1 + mM_1/10^3) = mM_1/10^3 - m^2M_1^2/2 \cdot 10^6 \dots \quad (\text{VII.8})$$

Ограничиваясь первым членом разложения и подставляя (VII.8) в (VII.7), получаем

$$G_{\text{ид (общ)}} = \frac{10^3}{M_1} \left( \bar{G}_1^0(X) + RT \frac{mM_1}{10^3} \right) + m \left( \bar{G}_2^0(m) + RT \ln \tilde{m} \right). \quad (\text{VII.9})$$

Уравнение (VII.9) в силу (VII.8) справедливо лишь при  $mM_1/10^3 \ll 1$ .

Аналогичным путем можно получить выражение для энтропии идеального раствора:

$$S_{\text{ид}} = X_1 (\bar{S}_1^0(X) - R \ln X_1) + X_2 (\bar{S}_2^0(X) - R \ln X_2); \quad (\text{VII.10})$$

$$S_{\text{ид (общ)}} = \frac{10^3}{M_1} \left( \bar{S}_1^0(X) - R \frac{mM_1}{10^3} \right) + m \left( \bar{S}_2^0(m) - R \ln \tilde{m} \right). \quad (\text{VII.11})$$

Изменение изобарного потенциала при образовании идеального раствора из  $n_1$  молей компонента 1 и  $n_2$  молей компонента 2 будет равно

$$\Delta G_{\text{ид (общ)}} = G_{\text{ид (общ)}} - n_1 \bar{G}_1^0 - n_2 \bar{G}_2^0 =$$

$$= n_1 RT \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 RT \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \quad (\text{VII.12})$$

Вполне понятно, что  $\bar{G}_1^0 = G_1^0$  и  $\bar{G}_2^0 = G_2^0$ .

В расчете на 1 моль двойной смеси изменение изобарного потенциала составит

$$\frac{\Delta G_{\text{нд}}(\text{общ})}{n_1 + n_2} = \Delta G_{\text{нд}} = X_1 RT \ln X_1 + X_2 RT \ln X_2. \quad (\text{VII.13})$$

Если идеальный раствор моляльности  $m$  образуется из  $10^3/M_1$  молей растворителя и  $m$  молей растворенного вещества, то при не слишком большой моляльности раствора ( $mM_1/10^3 \ll 1$  или  $m \ll 10^3/M_1$ ) изменение изобарного потенциала в этом процессе будет равно

$$\Delta G_{\text{нд}}(\text{общ}) = G_{\text{нд}}(\text{общ}) - \frac{10^3}{M_1} \bar{G}_1^0 - m \bar{G}_2^0 = mRT (\ln \tilde{m} - 1). \quad (\text{VII.14})$$

Общее количество исходных веществ и раствора предполагается достаточно большим, чтобы их изменением в результате рассматриваемого процесса можно было пренебречь.

Изменение энтропии в процессе образования моля идеального раствора равно

$$\Delta S_{\text{нд}} = -X_1 R \ln X_1 - X_2 R \ln X_2. \quad (\text{VII.15})$$

Если на образование раствора расходуется  $10^3/M_1$  молей растворителя и  $m$  молей растворенного вещества, то

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{нд}}(\text{общ}) &= S_{\text{нд}}(\text{общ}) - \frac{10^3}{M_1} \bar{S}_1^0(x) - m \bar{S}_2^0(m) = \\ &= mR (1 - \ln \tilde{m}). \end{aligned} \quad (\text{VII.16})$$

Уравнения (VII.11) и (VII.16), как уже отмечалось, справедливы лишь при  $mM_1/10^3 \ll 1$  (см. VII.9).

Энтальпия разбавления бесконечно разбавленного раствора, как и идеального, равна нулю при всех температурах, а изобарный потенциал и энтропия в соответствии с (VII.1) и (VII.3) стремятся соответственно к минус бесконечности и бесконечности. Коэффициент активности растворенного вещества и осмотический коэффициент растворителя в бесконечно разбавленном растворе равны единице. Изменение энтальпии при образовании бесконечно разбавленного раствора из исходных

компонентов, т. е. энтальпия растворения при бесконечном разведении, нулю не равна в отличие от энтальпии образования идеального раствора.

В табл. 13 приводится сопоставление некоторых термодинамических характеристик растворов разного типа.

Т а б л и ц а 13

Сводка некоторых термодинамических характеристик

Характеристика	Раствор			
	идеальный	бесконечно разбавленный	гипотетический стандартный	реальный
$\gamma$	1	1	1	$> 0$
$\bar{G}_1$	$\bar{G}_{1(X)}^0 + RT \ln X_1$	$\bar{G}_1^0$	$\bar{G}_{1(X)}^0$	$\bar{G}_{1(X)}^0 + RT \ln a_{1(X)}$ $\bar{G}_1^0 - RT \frac{\nu m M_1}{1000} \varphi$
$\bar{G}_2$	$\bar{G}_{2(m)}^0 + RT \ln m$	$-\infty$	$\bar{G}_{2(m)}^0$	$\bar{G}_{2(m)}^0 + \nu RT \ln m_{\pm} \gamma_{\pm}$
$\bar{L}_1(\bar{L}_2)$	0	0	0	$\bar{L}_1(\bar{L}_2)$
$\bar{S}_1$	$\bar{S}_{1(X)}^0 - R \ln X_1$	$\bar{S}_1^0$	$\bar{S}_1^0$	$\bar{S}_{1(X)}^0 - R \ln a_{1(X)} + \frac{\bar{L}_1}{T}$
$\bar{S}_2$	$\bar{S}_{2(m)}^0 - R \ln \tilde{m}$	$\infty$	$\bar{S}_2^0$	$\bar{S}_{2(m)}^0 - \nu R \ln m_{\pm} \gamma_{\pm} + \frac{\bar{L}_2}{T}$

## 2. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ИЗБЫТОЧНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

Избыточные термодинамические функции обычно определяют как избыток какого-либо термодинамического свойства реального раствора над соответствующим свойством идеального раствора такого же состава в тех же условиях температуры и давления. Избыточные функции обозначаются верхним индексом  $E$  (от англ. слова Excess — избыток).

Изобарный потенциал бинарного раствора моляльности  $m$  можно представить как

$$G_{\text{общ}} = 55,51\bar{G}_1^0(x) + 55,51RT \ln \tilde{a}_1 + m\bar{G}_2^0(m) + mRT \ln \tilde{m}\tilde{\gamma}_2. \quad (\text{VII.17})$$

Вычитая из (VII.17) характеристику идеального раствора, получаем

$$G_{\text{общ}}^E = 55,51RT \ln \frac{\tilde{a}_1}{X_1} + mRT \ln \tilde{\gamma}_2 = 55,51\bar{G}_1^E + m\bar{G}_2^E. \quad (\text{VII.18})$$

Или, если концентрацию раствора выражать молярными долями

$$G^E = RT (X_1 \ln \gamma_1(x) + X_2 \ln \gamma_2(x)). \quad (\text{VII.19})$$

Величина  $G^E$  относится к молю раствора.

Выражения для избыточных энтальпии, теплоемкости, объема и других свойств раствора можно найти путем дифференцирования  $G_{\text{общ}}^E$  и ее функций по соответствующим переменным.

При дифференцировании (VII.18) по температуре находим выражение для избыточной энтропии раствора:

$$\begin{aligned} \bar{S}_{\text{общ}}^E = & -RT \left[ 55,51 \left( \frac{\partial \ln \frac{a_1}{X_1}}{\partial T} \right)_p + m \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right)_p \right] - \\ & - R \left( 55,51 \ln \frac{a_1}{X_1} + m \ln \gamma_2 \right) = 55,51\bar{S}_1^E + m\bar{S}_2^E. \end{aligned} \quad (\text{VII.20})$$

Или, выражая концентрацию обоих компонентов молярными долями

$$\begin{aligned} \bar{S}^E = & -RT \left[ X_1 \left( \frac{\partial \ln \gamma_1(x)}{\partial T} \right)_p + X_2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_2(x)}{\partial T} \right)_p \right] - \\ & - R (X_1 \ln \gamma_1(x) + X_2 \ln \gamma_2(x)). \end{aligned} \quad (\text{VII.21})$$

Избыточная энтальпия может быть выражена, например, по аналогии с (IV.57) как

$$H_{\text{общ}}^E = -T^2 \left[ \frac{\partial \left( \frac{G_{\text{общ}}^E}{T} \right)}{\partial T} \right]_p.$$

Подставляем сюда результат дифференцирования (VII.18) и получаем

$$H_{\text{общ}}^E = -RT^2 \left[ 55,51 \left( \frac{\partial \ln \frac{a_1}{X_1}}{\partial T} \right)_p + m \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right)_p \right]. \quad (\text{VII.22})$$

Или, учитывая (VI.99) и (VI.103)

$$H_{\text{общ}}^E = 55,51 \bar{L}_1 + m \bar{L}_2. \quad (\text{VII.23})$$

Очевидно,

$$L = H_{\text{общ}}^E; \quad \bar{L}_1 = H_1^E; \quad \bar{L}_2 = H_2^E. \quad (\text{VII.24})$$

Избыточную теплоемкость по аналогии с (VI.100) определим как

$$C_{p(\text{общ})}^E = \left( \frac{\partial H_{\text{общ}}^E}{\partial T} \right)_p$$

и при дифференцировании (VII.22) найдем

$$C_{p(\text{общ})}^E = -2RT \left[ 55,51 \left( \frac{\partial \ln \frac{a_1}{X_1}}{\partial T} \right)_p + m \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right)_p \right] - \\ - RT^2 \left[ 55,51 \left( \frac{\partial^2 \ln \frac{a_1}{X_1}}{\partial T^2} \right)_p + m \left( \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial T^2} \right)_p \right]. \quad (\text{VII.25})$$

Или, сравнивая с (VI.100) и (VI.105),

$$C_{p(\text{общ})}^E = 55,51 C_{p_1}^E + m C_{p_2}^E. \quad (\text{VII.26})$$

Избыточные термодинамические функции также связаны соотношением

$$G^E = H^E - TS^E, \quad (\text{VII.27})$$

которое может быть применено как для отдельных компонентов, так и для раствора в целом.

Идеальная доля относительной парциальной молярной энтропии растворителя в соответствии с (VII.4) будет определяться как

$$\bar{S}_1^{\text{отн}}(\text{ид}) = \bar{S}_1(\text{ид}) - \bar{S}_1^0(\text{ид}) = -R \ln X_1. \quad (\text{VII.28})$$

Тогда избыточная относительная парциальная молярная энтропия растворителя может быть вычислена как

$$S_1^E = \bar{S}_1^{\text{отн}} - \bar{S}_1^{\text{отн}}(\text{ид}) = \bar{S}_1^{\text{отн}} + R \ln X_1. \quad (\text{VII.29})$$

Подставляя соотношение (VII.29) в (VI.114), находим

$$S_1^E = \frac{\bar{L}_1 - RT \ln \tilde{a}_1}{T} + R \ln X_1 = \frac{\bar{L}_1 - RT \ln \frac{\tilde{a}_1}{X_1}}{T}. \quad (\text{VII.30})$$

Аналогичным путем можно получить

$$S_2^E = (\bar{L}_2 - RT \ln \gamma_2)/T \quad (\text{VII.31})$$

или

$$S_2^E = (\bar{L}_2 - RT \ln \gamma_{\pm})/T. \quad (\text{VII.32})$$

В табл. 14 приводятся значения избыточных относительных парциальных молярных энтропий компонентов в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$  при 298,15 К, рассчитанные по этим формулам с использованием данных из табл. 10—12.

Таблица 14

Избыточные относительные парциальные молярные энтропии компонентов в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$  при 298,15К [в Дж/(моль·К)]

$m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$S_{\text{H}_2\text{O}}^E$	$S_{\text{H}_2\text{SO}_4}^E$	$m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$S_{\text{H}_2\text{O}}^E$	$S_{\text{H}_2\text{SO}_4}^E$
1,000	0,0920	130,50	11,000	-1,506	186,27
2,000	0,2134	141,00	12,000	-1,460	189,54
3,000	0,0000	156,98	13,000	-1,757	191,33
4,000	0,1967	159,49	14,000	-1,987	193,80
5,000	0,1920	165,02	15,000	-2,544	195,94
6,000	-0,3138	167,44	16,000	-2,607	197,82
7,000	-0,6025	174,60	17,000	-2,741	200,54
8,000	-0,8661	178,74	18,000	-3,004	201,33
9,000	-0,9456	181,08	19,000	-5,335	202,09
10,000	-0,9540	185,44	20,000	-5,515	205,81

Эти данные обычно толкуют на основе представлений о диссоциации кислоты и гидратации ионов. Положительное значение  $S_{\text{H}_2\text{SO}_4}^E$  и ее рост, по-видимому, связаны с диссоциацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Отрицательный знак и увеличение абсолютной величины  $S_{\text{H}_2\text{O}}^E$  с ростом концентрации кислоты можно поставить в связь с увеличением упорядоченности воды в системе в результате гидратации ионов.

## ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Строгие термодинамические соотношения не всегда могут быть использованы в практических расчетах равновесий, так как в рамках собственно термодинамики не всегда удастся получить численные значения некоторых коэффициентов и констант, входящих в термодинамические уравнения. Эти обстоятельства и ряд других требуют привлечения нетермодинамических представлений для решения термодинамических задач. Наиболее часто в термодинамике растворов электролитов используются представления теории Дебая — Хюккеля. Это в значительной степени оправдывает включение небольшой главы об основах теории Дебая — Хюккеля и некоторых ее следствиях.

### 1. ОСНОВНЫЕ ДОПУЩЕНИЯ ТЕОРИИ

В теории Дебая — Хюккеля принимается, что электролиты в растворе диссоциированы нацело и распределение ионов в растворе подчиняется некоторым правильностям, предусматривающим чередование положительных и отрицательных ионов. Правильности в распределении ионов являются результатом свободного движения ионов и наличия у них зарядов. Электростатическое взаимодействие противоположно заряженных ионов приводит к тому, что вокруг положительно заряженных ионов вероятность нахождения отрицательно заряженных будет больше, а вокруг отрицательных ионов больше будет вероятность нахождения положительных. При этом раствор в целом остается электронейтральным.

Эти представления Дебай и Хюккель сформулировали в виде идеи об образовании вокруг каждого иона ионной атмосферы из противоположно заряженных ионов. Ионная атмосфера вокруг любого иона содержит и положительные и отрицательные ионы, однако в среднем вокруг каждого положительного иона имеется избыток отрицательных, а вокруг каждого отрицательного — избыток положительных. Плотность ионной атмосферы максимальная у центрального иона с удалением от него

уменьшается. На некотором расстоянии, которое можно считать границей ионной атмосферы, количество ионов каждого знака становится одинаковым. Термодинамические свойства растворов электролитов эта теория связывает с параметрами этой ионной атмосферы — ее размером и плотностью. При выводе основного уравнения делаются следующие допущения.

1. Предполагается, что электролит в растворе диссоциирован нацело и концентрация ионов рассчитывается по аналитической концентрации электролита. В случае необходимости можно, конечно, экспериментально определить степень диссоциации электролита и сделать соответствующие поправки с тем, чтобы исключить из рассмотрения недиссоциированную часть.

2. Принимается, что распределение ионов в ионной атмосфере подчиняется классической статистике, а сама ионная атмосфера рассматривается как непрерывная среда.

3. Из всех видов взаимодействия учитывается только электростатическое взаимодействие ионов. Растворителю отводится роль среды с некоторой диэлектрической проницаемостью.

4. Диэлектрическая постоянная раствора принимается равной диэлектрической постоянной чистого растворителя.

5. Из всех свойств ионов эта теория, по крайней мере в первом приближении, учитывает только заряд.

## 2. ВЫВОД ОСНОВНОГО УРАВНЕНИЯ

Дискретные заряды ионов внутри ионной атмосферы Дебай и Хюккель заменили непрерывным полем ионной атмосферы и рассмотрели взаимодействие иона с ионной атмосферой как кулоновское. Средняя плотность заряда  $\rho$  в какой-то точке связана со средней величиной потенциала  $\Psi$  в этой точке уравнением Пуассона:

$$\nabla^2 \Psi = - \frac{4\pi}{\epsilon} \rho, \quad (\text{VIII.1})$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная;  $\nabla^2$  — оператор Лапласа.

В декартовой системе координат оператор Лапласа определяет сумму вторых производных по осям  $x$ ,  $y$  и  $z$ :

$$\nabla^2 \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}. \quad (\text{VIII.2})$$

Для полярной системы координат выражение сложнее, однако, имея в виду шаровую симметрию ионной атмосферы, при которой можно ограничиться только одной переменной  $r$ , получаем

$$\nabla^2 \Psi = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right), \quad (\text{VIII.3})$$

где  $r$ —расстояние от данной точки до центрального иона. Тогда уравнение Пуассона можно записать в виде

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho. \quad (\text{VIII.4})$$

Плотность заряда в растворе электролита, т. е. заряд, приходящийся на элемент объема на расстоянии  $r$  от выбранного иона, равна алгебраической сумме произведений числа ионов на их заряд:

$$\rho = \sum_i e z_i N_i, \quad (\text{VIII.5})$$

где  $e$ —заряд электрона;  $z_i$ —заряд иона;  $N_i$ —число ионов. Потенциалу  $\Psi$  соответствует энергия ионов  $U$ :

$$U = z_i e \Psi. \quad (\text{VIII.6})$$

Количество ионов, обладающих энергией  $U$ , может быть найдено по уравнению Больцмана:

$$N = N_i \exp \left( -\frac{U}{kT} \right) = N_i \exp \left( -\frac{z_i e \Psi}{kT} \right), \quad (\text{VIII.7})$$

где  $N_i$ —среднее число ионов в единице объема, равное  $C N_A / 1000$ ,  $N_A$ —постоянная Авогадро;  $C$ —концентрация, моль/л.

Тогда плотность заряда будет равна

$$\rho = \sum_i e z_i N_i \exp \left( -\frac{z_i e \Psi}{kT} \right). \quad (\text{VIII.8})$$

Показательную функцию можно разложить в ряд:

$$\exp \left( -\frac{z_i e \Psi}{kT} \right) = 1 - \frac{e z_i}{kT} \Psi + \frac{1}{2!} \left( \frac{e z_i}{kT} \right)^2 \Psi^2 + \dots \quad (\text{VIII.9})$$

Дебай и Хюккель приняли, что  $ez_i\Psi \ll kT$ , и поэтому ограничились двумя первыми членами этого ряда:

$$\rho = \sum_i ez_i N_i \left(1 - \frac{ez_i}{kT} \psi\right) = \sum_i ez_i N_i - \sum_i \frac{e^2 z_i^2 N_i}{kT} \Psi. \quad (\text{VIII.10})$$

По закону электронейтральности первый член правой части уравнения (VIII.10) равен нулю, поэтому

$$\rho = - \sum_i \frac{e^2 z_i^2 N_i}{kT} \Psi = - \frac{e^2}{kT} \sum_i z_i^2 N_i \Psi. \quad (\text{VIII.11})$$

Подставляем выражение (VIII.11) в уравнение Пуассона (VIII.1):

$$\nabla^2 \Psi = \frac{4\pi}{\epsilon} \frac{e^2}{kT} \sum_i z_i^2 N_i \Psi \quad (\text{VIII.12})$$

или

$$\nabla^2 \Psi = \kappa^2 \Psi, \quad (\text{VIII.13})$$

где

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} \sum_i z_i^2 N_i. \quad (\text{VIII.14})$$

Из уравнения (VIII.14) следует:

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} \sum_i z_i^2 N_i}. \quad (\text{VIII.15})$$

Так как  $e^2/\epsilon r$  имеет размерность энергии, то  $e^2/\epsilon$  имеет размерность энергии, умноженной на длину; величина  $kT$  также имеет размерность энергии, а  $N_i$  — число ионов в единице объема  $V$  имеет размерность  $1/V = 1/\text{длина}^3$ . Подставляя эти размерности в (VIII.15), получаем, что  $\kappa$  имеет размерность  $\text{длина}^{-1}$  и величину  $1/\kappa$  часто называют длиной или толщиной ионной атмосферы.

Как можно видеть, толщина ионной атмосферы зависит от температуры, диэлектрической проницаемости растворителя, числа ионов и их заряда. Величина  $\kappa$  имеет большое значение в теории растворов электролитов, она непосредственно связана с термодинамическими свойствами ионов.

Заменим в (VIII.15) число ионов  $N_i$  на молярную концентрацию ионов:

$$\frac{1}{x} = \sqrt{\frac{\varepsilon kT 1000}{4\pi e^2 N_A \sum_i z_i^2 C}} \quad (\text{VIII.16})$$

и от концентрации ионов перейдем к ионной силе раствора, определяемой соотношением

$$I' = 1/2 \sum_i C z_i^2. \quad (\text{VIII.17})$$

Суммирование производится по всем ионам, находящимся в растворе. Таким образом, из (VIII.16) получаем

$$\frac{1}{x} = \sqrt{\frac{\varepsilon kT 1000}{8\pi e^2 N_A I'}}. \quad (\text{VIII.18})$$

Подставим в (VIII.18) численные значения универсальных констант

$$\begin{aligned} \frac{1}{x} &= \sqrt{\frac{1,3805 \cdot 10^{-16} \cdot 10^3 \varepsilon kT}{8 \cdot 3,1416 (4,8025 \cdot 10^{-10})^2 6,023 \cdot 10^{23} I'}} = \\ &= 1,9885 \cdot 10^{-10} \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{I'}}. \end{aligned} \quad (\text{VIII.19})$$

Уравнения (VIII.16) — (VIII.19) показывают, что толщина ионной атмосферы уменьшается с ростом заряда и концентрации ионов, т. е. с увеличением ионной силы раствора. Температурная зависимость сложнее, так как с ростом температуры толщина ионной атмосферы увеличивается, но при этом уменьшается диэлектрическая проницаемость, что вызывает противоположный эффект. В табл. 15 можно видеть рассчитанные по (VIII.19) значения  $1/x$ , характеризующие толщину ионной атмосферы в разных растворах при 298,15 К.

Таблица 15

Толщина ионной атмосферы при 298,15К (в нм)

Растворитель	$\varepsilon_{298,15\text{К}}$	$1/x$ при	
		$I' = 0,01$	$I' = 0,1$
Вода	78,30	3,038	0,961
Метанол	31,5	1,946	0,616
Этанол	24,3	1,693	0,535
Ацетон	19,1	1,500	0,474

Из приведенных данных видно, что в разбавленных растворах ( $\sim 0,01$  моль/л) толщина ионной атмосферы примерно на порядок превышает размеры иона. С увеличением ионной силы раствора толщина быстро убывает. Расчеты по уравнению (VIII.19) показывают также, что если в водном растворе с ионной силой 0,1 толщина ионной атмосферы составляет 0,961 нм, то при 273,15 К она будет 0,974 нм, а при 373,15 К 0,904 нм, т. е. с ростом температуры толщина ионной атмосферы в водном растворе уменьшается.

Имея в виду (VIII.3) вместо (VIII.13), получаем

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) = \kappa^2 \Psi. \quad (\text{VIII.20})$$

Общим решением дифференциального уравнения (VIII.20) будет

$$\Psi = A \frac{\exp(\kappa r)}{r} + B \frac{\exp(-\kappa r)}{r}. \quad (\text{VIII.21})$$

Постоянные  $A$  и  $B$  находим из граничных условий. Одно из них состоит в том, что величина  $\Psi$  должна стремиться к нулю при  $r$ , стремящемся к бесконечности. Первое слагаемое правой части удовлетворяет этому условию только при  $A=0$ . Следовательно, (VIII.21) можно записать как

$$\Psi = \frac{B}{r} \exp(-\kappa r). \quad (\text{VIII.22})$$

Второе граничное условие будет зависеть от того, считать ли ион точечным или приписать ему некоторый конечный размер. В первом приближении теории Дебая — Хюккеля принимается, что центральный ион является материальной точкой. Для точечного иона можно записать

$$\Psi = ze/\epsilon r. \quad (\text{VIII.23})$$

При сочетании (VIII.23) с (VIII.22) получаем соотношение

$$B = \frac{ze}{\epsilon} \exp(\kappa r),$$

которое при  $r \rightarrow 0$  переходит в

$$B = ze/\epsilon.$$

Подставляя эту величину в (VIII.22), получаем

$$\Psi = \frac{ze}{\epsilon r} \exp(-\kappa r).$$

Разложение в ряд экспоненциальной функции дает

$$\Psi = \frac{ze}{\epsilon r} (1 - \kappa r) = \frac{ze}{\epsilon r} - \frac{ze}{\epsilon r} \kappa r = \Psi' + \Psi''. \quad (\text{VIII.24})$$

Первое слагаемое правой части  $\Psi' = ze/\epsilon r$  представляет собой собственно потенциал иона. При неизменном  $r$  потенциал остается постоянным. Второе слагаемое  $\Psi'' = \frac{ze}{\epsilon} \kappa$  представляет собой потенциал ионной атмосферы. Это слагаемое зависит от концентрации: при  $C_i \rightarrow 0$ , очевидно,  $\kappa \rightarrow 0$  и  $\Psi'' \rightarrow 0$ . Таким образом, величина  $\Psi''$  будет отражать концентрационную зависимость термодинамических свойств растворов электролитов.

Во втором приближении теория учитывает конечные размеры ионов. Дебай и Хюккель ввели так называемый параметр  $a$ , определяемый ими как «среднее расстояние сближения ионов», т. е. как некоторое среднее расстояние между центрами ионов, на которое другие ионы могут приблизиться к центральному. Однако точное определение физического смысла этой величины затруднено, особенно в растворах смесей электролитов. Методов ее независимого определения не существует, поэтому параметр  $a$  нередко рассматривается как некоторая эмпирическая константа, отражающая конечные размеры ионов.

Постоянная  $B$  уравнения (VIII.22) находится в этом случае на основании следующих соображений. Если  $a$  — среднее расстояние сближения ионов, то на границе иона и ионной атмосферы, т. е. при  $r = a$ ,

$$\Psi = \Psi'$$

и

$$\left( \frac{d\Psi}{dr} \right)_{r=a} = \left( \frac{d\Psi'}{dr} \right)_{r=a}. \quad (\text{VIII.25})$$

Величина  $a$  характеризует границу ионной атмосферы, так как ионная атмосфера удалена от центрального иона на расстояние, не меньшее, чем  $r = a$ .

Дифференцирование (VIII.24) дает

$$\frac{d\Psi}{dr} = \frac{d\Psi'}{dr} + \frac{d\Psi''}{dr}. \quad (\text{VIII.26})$$

Отсюда с учетом (VIII.25) при  $r=a$  получаем

$$\left(\frac{d\Psi''}{dr}\right)_{r=a} = 0. \quad (\text{VIII.27})$$

Найдем теперь производные по  $r$  от  $\Psi' = ze/\varepsilon$  и от (VIII.22):

$$\frac{d\Psi'}{dr} = -\frac{ze}{\varepsilon r^2}; \quad (\text{VIII.28})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Psi}{dr} &= -\frac{B}{r} \exp(-\kappa r) \kappa - \frac{B}{r^2} \exp(-\kappa r) = \\ &= -\frac{B}{r^2} \exp(-\kappa r) (1 + \kappa r). \end{aligned} \quad (\text{VIII.29})$$

Подставляем производные в (VIII.25) при  $r=a$ :

$$-\frac{B}{r^2} \exp(-\kappa r) (1 + \kappa r) = -\frac{ze}{\varepsilon r^2} \quad (\text{VIII.30})$$

или

$$B = \frac{ze}{\varepsilon} \frac{\exp(\kappa r)}{(1 + \kappa r)} \quad (\text{VIII.31})$$

и окончательно при подстановке в (VIII.22) получаем

$$\Psi = \frac{ze}{\varepsilon r (1 + \kappa r)}. \quad (\text{VIII.32})$$

Для нахождения потенциала ионной атмосферы  $\Psi''$  сочетаем (VIII.32) и  $\Psi' = ze/\varepsilon$ , подставляя эти выражения в (VIII.24):

$$\begin{aligned} \Psi'' &= \Psi - \Psi' = \frac{ze}{\varepsilon r (1 + \kappa r)} - \frac{ze}{\varepsilon r} = \\ &= \frac{ze}{\varepsilon r} \left( \frac{1}{1 + \kappa r} - 1 \right) = -\frac{ze}{\varepsilon} \frac{\kappa}{1 + \kappa r} \end{aligned} \quad (\text{VIII.33})$$

или при  $r = a$ :

$$\Psi'' = -\frac{ze}{\varepsilon} \frac{\kappa}{1 + \kappa a}. \quad (\text{VIII.34})$$

От выражения для  $\Psi''$ , полученного в первом приближении теории, уравнение (VIII.34) отличается только множителем  $1/(1 + \kappa a)$ . Легко видеть, что при  $a \rightarrow 0$  величина  $1 + \kappa a \rightarrow 1$  и уравнение (VIII.34) переходит в

$$\Psi'' = -\frac{ze}{\varepsilon} \kappa, \quad (\text{VIII.35})$$

т. е. в уравнение первого приближения. Уравнения (VIII.34) и (VIII.35), характеризующие потенциал ионной атмосферы, являются исходными для вычисления коэффициента активности и его производных, а также других величин, связанных с межмолекулярным взаимодействием в растворе.

### 3. УРАВНЕНИЕ ДЛЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ

Если принять, что различие между химическим потенциалом реального раствора электролита  $\mu$  и химическим потенциалом идеального раствора такой же концентрации  $\mu_{ид}$  обусловлено лишь электростатическими силами, то

$$\mu - \mu_{ид} = \Delta \bar{G}_{эл}, \quad (\text{VIII.36})$$

где  $\Delta \bar{G}_{эл}$  — вклад электростатического взаимодействия в энергию Гиббса иона.

Уравнение (VIII.36) записано в предположении, что электростатическое взаимодействие ионов является единственной причиной, вызывающей отклонение свойств раствора электролита от свойств идеального раствора. При сочетании (VI.17) и (VIII.36) получаем

$$RT \ln \gamma_X = \Delta \bar{G}_{эл}. \quad (\text{VIII.37})$$

Величину  $\Delta \bar{G}_{эл}$  находим по законам электростатики:

$$\Delta \bar{G}_{эл} = \frac{zeN_A}{2} \Psi''. \quad (\text{VIII.38})$$

Для электрического потенциала  $\Psi''$  используем уравнения, полученные в теории Дебая — Хюккеля. Подставляем (VIII.34) в (VIII.38):

$$\Delta \bar{G}_{эл} = - \frac{z^2 e^2 N_A}{2\epsilon} \frac{\kappa}{1 + \kappa a}. \quad (\text{VIII.39})$$

Коэффициент 2 отражает то обстоятельство, что каждый ион учтен дважды: один раз как центральный ион, а другой как элемент ионной атмосферы.

Из (VIII.37) и (VIII.39) получаем уравнение для коэффициента активности отдельного иона:

$$\ln \gamma_X = \frac{\Delta \bar{G}_{эл}}{RT} = - \frac{z^2 e^2}{2\epsilon kT} \frac{\kappa}{1 + \kappa a}. \quad (\text{VIII.40})$$

В соответствии с определением (VI.67) средний ионный коэффициент активности  $\gamma_{\pm}$  равен

$$(\nu_+ + \nu_-) \ln \gamma_{\pm} = \nu_+ \ln \gamma_+ + \nu_- \ln \gamma_- . \quad (\text{VIII.41})$$

Тогда с учетом (VIII.40)

$$\ln \gamma_{\pm}(x) = \frac{\nu_+ \ln \gamma_+ + \nu_- \ln \gamma_-}{\nu_+ + \nu_-} = - \frac{\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2}{\nu_+ + \nu_-} \frac{e^2 x}{2\epsilon kT (1 + \kappa a)} . \quad (\text{VIII.42})$$

Поскольку раствор электронейтрален, то  $\nu_+ z_+ = \nu_- z_-$  и, следовательно

$$\begin{aligned} \frac{\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2}{\nu_+ + \nu_-} &= \frac{\nu_+ z_+ z_+ + \nu_- z_- z_-}{\nu_+ + \nu_-} = \frac{\nu_- z_- z_+ + \nu_+ z_+ z_-}{\nu_+ + \nu_-} = \\ &= \frac{z_+ z_- (\nu_- + \nu_+)}{\nu_+ + \nu_-} = z_+ z_- . \end{aligned} \quad (\text{VIII.43})$$

При сочетании (VIII.42) и (VIII.43) получаем

$$\ln \gamma_{\pm}(x) = - \frac{e^2}{2\epsilon kT} |z_+ z_-| \frac{x}{1 + \kappa a} . \quad (\text{VIII.44})$$

Подставляя (VIII.18) в (VIII.44), находим

$$\ln \gamma_{\pm}(x) = \frac{A_1 |z_+ z_-| l'^{1/2}}{1 + B a l'^{1/2}} , \quad (\text{VIII.45})$$

где

$$A_1 = \sqrt{\frac{2\pi N_A}{1000} \left( \frac{e^2}{\epsilon kT} \right)^{3/2}} ; \quad B = \sqrt{\frac{8\pi e^2 N_A}{1000 \epsilon kT}} . \quad (\text{VIII.46})$$

Уравнение (VIII.45) — основное уравнение теории Дебая — Хюккеля. Оно будет охватывать более широкую область концентраций электролита, если к нему добавить линейный член  $bl'$ , учитывающий уменьшение диэлектрической постоянной в непосредственной близости к иону по сравнению с соответствующим значением этой величины в объеме растворителя. Тогда уравнение будет иметь вид

$$\ln \gamma_{\pm}(x) = - \frac{A_1 |z_+ z_-| l'^{1/2}}{1 + B a l'^{1/2}} + bl' . \quad (\text{VIII.47})$$

Однако физический смысл коэффициента  $b$  остается не вполне ясным, а теоретические соображения, на основании которых он вводится, недостаточно убедительны. Тем не менее уравнение типа (VIII.47) оправдывается в широком интервале концентраций и, таким образом, введение члена  $bI'$ , по сути дела эмпирического, оказывается весьма полезным.

В разбавленных растворах  $I' \rightarrow 0$ , и уравнение (VIII.45) переходит в предельный закон Дебая:

$$\ln \gamma_{\pm} = -A_{\gamma} |z_+ z_-| I'^{1/2}. \quad (\text{VIII.48})$$

В уравнении (VIII.48) ионная сила  $I'$  выражена в единицах молярности. Для перехода к моляльности необходимо учесть соотношение из табл. 1:

$$C = \frac{1000 \rho m}{1000 + mM} = \frac{\rho m}{1 + mM10^{-3}},$$

где  $M$  — молярная масса растворенного вещества.

При  $mM \ll 10^3$  оно переходит в  $C = \rho m$ . В разбавленных растворах  $\rho = \rho_0$  и, следовательно,  $C = \rho_0 m$ . Тогда ионная сила в единицах моляльности

$$I = I' / \rho_0. \quad (\text{VIII.49})$$

Численные значения коэффициентов  $A_{\gamma}$  и  $B$  можно рассчитать по уравнению (VIII.46):

$$\begin{aligned} A_{\gamma} &= \sqrt{\frac{2 \cdot 3,1416 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{10^3} \left( \frac{(4,8025 \cdot 10^{-10})^2}{1,3805 \cdot 10^{-16} \epsilon T} \right)^{3/2}} = \\ &= \frac{4,201 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}}; \end{aligned}$$

$$B = \sqrt{\frac{8 \cdot 3,1416 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} (4,8025 \cdot 10^{-10})^2}{10^3 \cdot 1,3805 \cdot 10^{-16} \epsilon T}} = \frac{50,289 \cdot 10^8}{(\epsilon T)^{1/2}}.$$

Переходя к десятичным логарифмам и учитывая (VIII.49), получаем окончательное уравнение типа (VIII.47):

$$\lg \gamma_{\pm}(x) = -\frac{A'_{\gamma} |z_+ z_-| I'^{1/2}}{1 + B'a I'^{1/2}} + b'I, \quad (\text{VIII.50})$$

в котором

$$A'_{\gamma} = \frac{A_{\gamma}}{2,3026} \rho_0^{1/2}; \quad B' = B \rho_0^{1/2}; \quad b' = \frac{b}{2,3026}. \quad (\text{VIII.51})$$

Для перехода к практическим коэффициентам активности необходимо учесть соотношение (VI.28). Объединяя (VI.28) и (VIII.50), получаем

$$\lg \gamma_{\pm(m)} = - \frac{A'_{\gamma} |z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + B' a I^{1/2}} + b' I - \lg(1 + 0,018 m). \quad (\text{VIII.52})$$

Однако слагаемое  $\lg(1 + 0,018 m)$  в области разбавленных растворов близко к нулю, а в умеренно концентрированных (до 6—7 и несколько выше) пропорционально моляльности, поэтому может быть объединено с  $b' m$ :

$$\lg \gamma_{\pm(m)} = - \frac{A'_{\gamma} |z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + B' a I^{1/2}} + b' m I. \quad (\text{VIII.53})$$

Численные значения коэффициентов  $A_{\gamma}$  и  $B$  приведены в табл. 16.

Таблица 16

Постоянные уравнений (VIII.50) и (VIII.65)  
для водных растворов

T, K	Вода		Уравнение (VIII.50)				Уравнение (VIII.65)	
	$\epsilon$	$-\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} 10^3$	$A_{\gamma}$	$A'_{\gamma}$	$B$	$B'$	$A_H$	$-B_H/a$
273,15	87,740	4,454	1,1323	0,4917	0,3248	0,3248	858,1	97,86
278,15	85,763	4,475	1,1402	0,4952	0,3256	0,3256	961,9	103,14
283,15	83,832	4,494	1,1487	0,4988	0,3264	0,3264	1072,4	109,54
288,15	81,945	4,511	1,1578	0,5026	0,3273	0,3271	1189,9	117,15
293,15	80,103	4,527	1,1675	0,5066	0,3282	0,3279	1315,0	126,11
298,15	78,303	4,541	1,1777	0,5107	0,3291	0,3287	1448,1	136,52
303,15	76,546	4,553	1,1885	0,5150	0,3301	0,3294	1589,5	148,66
308,15	74,823	4,564	1,1999	0,5196	0,3312	0,3302	1740,5	162,67
313,15	73,151	4,572	1,2117	0,5242	0,3323	0,3310	1899,5	178,62
318,15	71,511	4,578	1,2242	0,5291	0,3334	0,3318	2069,0	196,90
323,15	69,910	4,582	1,2372	0,5341	0,3346	0,3326	2248,1	217,57
328,15	68,344	4,584	1,2508	0,5393	0,3358	0,3334	2438,4	240,96
333,15	66,813	4,584	1,2650	0,5448	0,3371	0,3342	2640,1	267,36
343,15	63,855	4,575	1,2952	0,5562	0,3397	0,3359	3078,2	330,12
353,15	61,027	4,556	1,3278	0,5685	0,3426	0,3377	3566,4	408,40
363,15	58,317	4,526	1,3631	0,5816	0,3456	0,3395	4111,2	505,13
373,15	55,720	4,484	1,4012	0,5958	0,3488	0,3414	4715,4	623,67

#### 4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ ДЕБАЯ—ХЮККЕЛЯ

На основе уравнений (VIII.45) — (VIII.48) можно получить выражения для термодинамических свойств, растворов электролитов. Связь осмотического коэффициента и коэффициента активности дается уравнением (VI.93). У электролитов типа I—I величина ионной силы совпадает с моляльностью:  $I = m$ , и если для коэффициента активности ограничиться предельным законом Дебая, то для электролитов этого типа

$$\ln \gamma_{\pm} = -A_{\gamma} m^{1/2}. \quad (\text{VIII.54})$$

Взяв дифференциал от  $\ln \gamma_{\pm}$  и подставив в (VI.93), получаем

$$\varphi = 1 - \frac{1}{m} \int_0^m md(A_{\gamma} m^{1/2}) = 1 - \frac{A_{\gamma}}{3} m^{1/2} \quad (\text{VIII.55})$$

или

$$\varphi = 1 - \frac{1}{3} \ln \gamma_{\pm}. \quad (\text{VIII.56})$$

Чтобы получить выражение для о. п. м. э. растворенного вещества, необходимо в соответствии с уравнением (VI.99) продифференцировать по температуре уравнение (VIII.53). Дифференцируем его как дробь:

$$\begin{aligned} \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{dT} = & - \frac{\frac{dA_{\gamma}}{dT} |z_+z_-| I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} + \frac{A_{\gamma} |z_+z_-| I^{1/2} \frac{d}{dT} (1 + BaI^{1/2})}{(1 + BaI^{1/2})^2} + \\ & + \frac{d(bI)}{dT}. \end{aligned} \quad (\text{VIII.57})$$

При этом

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} (A_{\gamma} |z_+z_-| I^{1/2}) = & |z_+z_-| \left( \frac{dA_{\gamma}}{dT} I^{1/2} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} A_{\gamma} I^{-1/2} \frac{\partial I}{\partial T} \right) = |z_+z_-| I^{1/2} \left( \frac{dA_{\gamma}}{dT} + \frac{1}{2} A_{\gamma} \frac{d \ln I}{dT} \right); \end{aligned} \quad (\text{VIII.58})$$

$$\frac{d}{dT} (1 + BaI^{1/2}) = I^{1/2} \left( a \frac{dB}{dT} + B \frac{da}{dT} + Ba \frac{1}{2} \frac{d \ln I}{dT} \right). \quad (\text{VIII.59})$$

Производные  $A_{\gamma}$  и  $B$  находим путем дифференцирования уравнений (VIII.46):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} (A_{\gamma}) = & \sqrt{\frac{2\pi N_A}{1000}} \frac{e^3}{k^{3/2}} \left(-\frac{3}{2}\right) \left(\epsilon^{-3/2} T^{-3/2} + \right. \\ & \left. + T^{-3/2} \epsilon^{-3/2} \frac{d\epsilon}{dT}\right) = -\frac{3}{2} A_{\gamma} \left(\frac{1}{T} + \frac{d \ln \epsilon}{dT}\right); \quad (\text{VIII.60}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} (B) = & \sqrt{\frac{8\pi e^2 N_A}{10^3 k}} \left(-\frac{1}{2}\right) \left(\epsilon^{-1/2} T^{-3/2} + T^{-1/2} \epsilon^{-3/2} \frac{d\epsilon}{dT}\right) = \\ & = -\frac{1}{2} B \left(\frac{1}{T} + \frac{d \ln \epsilon}{dT}\right). \quad (\text{VIII.61}) \end{aligned}$$

Подставляем (VIII.60) и (VIII.61) в выражения (VIII.58) и (VIII.59) соответственно

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} (A_{\gamma} | z_+ z_- | I^{1/2}) = & | z_+ z_- | I^{1/2} \left[ -A_{\gamma} \frac{3}{2} \left(\frac{1}{T} + \frac{d \ln \epsilon}{dT}\right) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} A_{\gamma} \frac{d \ln I}{dT} \right] = -3/2 | z_+ z_- | I^{1/2} \times \\ & \times \left(\frac{1}{T} + \frac{d \ln \epsilon}{dT} - \frac{1}{3} \frac{d \ln I}{dT}\right); \quad (\text{VIII.62}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} (1 + BaI^{1/2}) = & I^{1/2} \left[ aB \left(-\frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{T} + \frac{d \ln \epsilon}{dT}\right) + \right. \\ & \left. + B \frac{da}{dT} + \frac{1}{2} Ba \frac{d \ln I}{dT} \right] = -\frac{1}{2} BaI^{1/2} \left[ \frac{1}{T} + \frac{d \ln \epsilon}{dT} - \right. \\ & \left. - \frac{2d \ln a}{dT} - \frac{d \ln I}{dT} \right]. \quad (\text{VIII.63}) \end{aligned}$$

Величина  $-\frac{d \ln I}{dT} = -\frac{d \ln C}{dT} = -\frac{1}{C} \frac{dC}{C} = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = \alpha$

является коэффициентом термического расширения раствора.

С учетом (VIII.62) и (VIII.63) уравнение (VIII.57) принимает вид

$$\frac{d \ln \gamma_{\pm}}{dT} = \frac{3 | z_+ z_- | A_{\gamma} I^{1/2}}{2 (1 + BaI^{1/2})} \left(\frac{1}{T} + \frac{d \ln \epsilon}{dT} + \frac{\alpha}{3}\right) - \backslash$$

$$-\frac{|z_+z_-| A_\gamma BaI}{2(1 + BaI^{1/2})^2} \left( \frac{1}{T} + \frac{d \ln \epsilon}{dT} - \frac{2d \ln a}{dT} + a \right) + b \frac{d \ln b}{dT} - \alpha. \quad (\text{VIII.64})$$

При сочетании (VI.99) и (VIII.64) получаем

$$\bar{L}_2 = \frac{A_H |z_+z_-| I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} + \frac{B_H |z_+z_-| I}{(1 + BaI^{1/2})^2} + b_H I, \quad (\text{VIII.65})$$

где

$$A_H = -\nu RT^2 A_\gamma \frac{3}{2} \left( \frac{1}{T} + \frac{d \ln \epsilon}{dT} + \frac{\alpha}{3} \right), \quad (\text{VIII.66})$$

$$B_H = \nu RT^2 A_\gamma Ba \frac{1}{2} \left( \frac{1}{T} + \frac{d \ln \epsilon}{dT} + a - \frac{2d \ln a}{dT} \right), \quad (\text{VIII.67})$$

$$b_H = -\nu RT^2 b \left( \frac{d \ln b}{dT} - \alpha \right). \quad (\text{VIII.68})$$

В очень разбавленных растворах уравнение (VIII.65) переходит в предельный закон:

$$\bar{L}_2 = A_H |z_+z_-| I^{1/2}. \quad (\text{VIII.69})$$

Для расчета численных значений теоретических коэффициентов по уравнениям (VIII.66) и (VIII.67) кроме  $d \ln \epsilon / dT$  необходимы данные по  $\alpha$  и  $a$ . Коэффициент термического расширения  $\alpha$  зависит от температуры и концентрации раствора, и, следовательно, теоретические коэффициенты, строго говоря, должны зависеть от концентрации раствора. Однако численная оценка показывает, что вклад за счет  $\alpha$  невелик. В первом приближении коэффициент термического расширения раствора можно приравнять соответствующей величине, характеризующей чистый растворитель. Зависимость коэффициента объемного расширения раствора или жидкости от температуры обычно представляют в виде температурного ряда. Например, для воды известно уравнение

$$\alpha = -6,427 \cdot 10^{-5} + 1,701 \cdot 10^{-5}t - 2,037 \cdot 10^{-7}t^2. \quad (\text{VIII.70})$$

Для вычисления коэффициента  $B_H$  необходимы данные о величине ионного параметра  $a$  и его производной по температуре. Эксперимент показал, что температурная зависимость ионного параметра практически не превышает ошибок определения и, следовательно, в первом приближении с ней можно не считаться.

Диэлектрическая постоянная разных растворителей при различных температурах исследовалась неоднократно. Для расчета характеристик водных растворов обычно используют известное эмпирическое уравнение:

$$\epsilon = 78,303 [1 - 4,54 \cdot 10^{-3} (t - 25) + 9,0 \cdot 10^{-6} (t - 25)^2]. \quad (\text{VIII.71})$$

При дифференцировании уравнения (VIII.71) получаем

$$\frac{d\epsilon}{dT} = 78,303 [4,54 \cdot 10^{-3} + 180 \cdot 10^{-6} (t - 25)].$$

При подстановке численных значений универсальных констант и величин, относящихся к 298,15 К, в уравнения (VIII.66) и (VIII.67) получаем

$$\begin{aligned} A_H &= -\sqrt{8,3115 (298,15)^2} \cdot 1,1776 \cdot \frac{3}{2} \times \\ &\times \left( \frac{1}{298,15} - 4,541 \cdot 10^{-3} + 8,0 \cdot 10^{-6} \right) = 1448\sqrt{a}; \\ B_H &= \sqrt{8,3115 (298,15)^2} \cdot 1,1776 \cdot 0,3291 \times \\ &\times \frac{1}{2} a \left( \frac{1}{298,15} - 4,541 \cdot 10^{-3} + 2,38 \cdot 10^{-4} \right) = -136,52\sqrt{a}. \end{aligned}$$

Таким образом, теоретическое уравнение для расчета  $\bar{L}_2$  при 298,15 К имеет вид

$$\bar{L}_2 = \frac{1448 |z_+ z_-| \nu I^{1/2}}{1 + 0,3287 a I^{1/2}} - \frac{136,52 |z_+ z_-| a \nu I}{(1 + 0,3287 a I^{1/2})^2} + b_H I. \quad (\text{VIII.72})$$

Численные значения коэффициентов  $A_H$  и  $B_H$  для других температур приводятся в табл. 16.

В предельно разбавленных растворах уравнение (VIII.72) переходит в уравнение предельного закона:

$$\bar{L}_2 = A_H I^{1/2} = 1448 |z_+ z_-| \nu I^{1/2}. \quad (\text{VIII.73})$$

Дальнейшее дифференцирование уравнения (VIII.73) позволяет получить уравнение предельного закона для относительной парциальной молярной теплоемкости растворенного вещества:

$$\begin{aligned} \bar{J}_2 &= \left( \frac{d\bar{L}_2}{dT} \right) = |z_+ z_-| I^{1/2} \left( \frac{dA_H}{dT} + \frac{1}{2} A_H \frac{d \ln I}{dT} \right) = \\ &= |z_+ z_-| I^{1/2} \left( \frac{dA_H}{dT} - \frac{1}{2} A_H \alpha \right). \quad (\text{VIII.74}) \end{aligned}$$

Производную  $dA_H/dT$  находим дифференцированием (VIII.66):

$$\begin{aligned} \frac{dA_H}{dT} = & -\nu R \left( \frac{3}{2} T \frac{dA_\Gamma}{dT} + \frac{3}{2} A_\Gamma + \frac{3}{2} 2TA_\Gamma \frac{d \ln \varepsilon}{dT} + \right. \\ & + \frac{3}{2} T^2 \frac{dA_\Gamma}{dT} \frac{d \ln \varepsilon}{dT} + \frac{3}{2} T^2 A_\Gamma \frac{d^2 \ln \varepsilon}{dT^2} + \frac{1}{2} 2TA_\Gamma \alpha + \\ & \left. + \frac{1}{2} T^2 \frac{dA_\Gamma}{dT} + \frac{1}{2} T^2 A_\Gamma \frac{d\alpha}{dT} \right). \end{aligned} \quad (\text{VIII.75})$$

Подставляем в (VIII.75) уравнение (VIII.60) и получаем

$$\begin{aligned} \frac{dA_H}{dT} = & -\nu R A_\Gamma \left[ \frac{3}{2} - \frac{9}{4} - \frac{9}{4} T \frac{d \ln \varepsilon}{dT} + 3T \frac{d \ln \varepsilon}{dT} - \right. \\ & - \frac{9}{4} T \frac{d \ln \varepsilon}{dT} + \frac{9}{4} \left( T \frac{d \ln \varepsilon}{dT} \right)^2 + \frac{3}{2} T^2 \frac{d^2 \ln \varepsilon}{dT^2} + T\alpha - \\ & \left. - \frac{3}{4} T^2 \alpha \frac{d \ln \varepsilon}{dT} + \frac{1}{2} T^2 \frac{d\alpha}{dT} \right]. \end{aligned} \quad (\text{VIII.76})$$

Или после небольших упрощений

$$\begin{aligned} \frac{dA_H}{dT} = & \nu R A_\Gamma \frac{3}{4} \left[ 1 + 2T \frac{d \ln \varepsilon}{dT} + 3T^2 \left( \frac{d \ln \varepsilon}{dT} \right)^2 - 2T^2 \frac{d^2 \ln \varepsilon}{dT^2} - \right. \\ & \left. - \frac{1}{3} T\alpha + T^2 \alpha \frac{d \ln \varepsilon}{dT} - \frac{2}{3} T^2 \frac{d\alpha}{dT} \right]. \end{aligned} \quad (\text{VIII.77})$$

При подстановке (VIII.77) и (VIII.66) в (VIII.74) имеем

$$\begin{aligned} \bar{J}_2 = & |z_+ z_-| I^{1/2} \nu R A_\Gamma \frac{3}{4} \left[ 1 + 2T \frac{d \ln \varepsilon}{dT} + 3T^2 \left( \frac{d \ln \varepsilon}{dT} \right)^2 - \right. \\ & \left. - 2T^2 \frac{d^2 \ln \varepsilon}{dT^2} + \frac{2}{3} T\alpha + 2T^2 \alpha \frac{d \ln \varepsilon}{dT} - \frac{2}{3} T^2 \frac{d\alpha}{dT} + \frac{T^2 \alpha^2}{3} \right]. \end{aligned} \quad (\text{VIII.78})$$

Учитывая, что если  $\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$ , то

$$\frac{d\alpha}{dT} = -\frac{1}{V^2} \left( \frac{dV}{dT} \right)^2 + \frac{1}{V} \frac{d^2 V}{dT^2}, \quad (\text{VIII.79})$$

а также, что

$$\frac{d^2 \ln \varepsilon}{dT^2} = -\frac{1}{\varepsilon^2} \left( \frac{d\varepsilon}{dT} \right)^2 + \frac{1}{\varepsilon} \frac{d^2 \varepsilon}{dT^2}, \quad (\text{VIII.80})$$

вместо (VIII.78) получаем

$$\begin{aligned} \bar{J} = |z_+ z_-| I^{1/2} \nu R A_\gamma \frac{3}{4} \left[ 1 + 2 \frac{T}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dT} + 5 \left( \frac{T}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dT} \right)^2 - \right. \\ \left. - 2 \frac{T^2}{\varepsilon} \frac{d^2\varepsilon}{dT^2} + \frac{2}{3} \frac{T}{V} \frac{dV}{dT} + \frac{2T^2}{\varepsilon V} \frac{d\varepsilon}{dT} \frac{dV}{dT} + \left( \frac{T}{V} \frac{dV}{dT} \right)^2 - \right. \\ \left. - \frac{2}{3} \frac{T^2}{V} \frac{d^2V}{dT^2} \right]. \quad (\text{VIII.81}) \end{aligned}$$

Если ввести предельный коэффициент  $A_{Cp}$ , то

$$\bar{J}_2 = A_{Cp} |z_+ z_-| I^{1/2}, \quad (\text{VIII.82})$$

где

$$\begin{aligned} A_{Cp} = \nu R A_\gamma \frac{3}{4} \left[ 1 + 2 \frac{T}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dT} + 5 \left( \frac{T}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dT} \right)^2 - 2 \frac{T^2}{\varepsilon} \frac{d^2\varepsilon}{dT^2} + \right. \\ \left. + \frac{2}{3} \frac{T}{V} \frac{dV}{dT} + \frac{2T^2}{\varepsilon V} \frac{d\varepsilon}{dT} \frac{dV}{dT} + \left( \frac{T}{V} \frac{dV}{dT} \right)^2 - \right. \\ \left. - \frac{2}{3} \frac{T^2}{V} \frac{d^2V}{dT^2} \right] \quad (\text{VIII.83}) \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} A_{Cp} = \nu R A_\gamma \frac{3}{4} \left[ 1 + 2T \frac{d \ln \varepsilon}{dT} + 3T^2 \left( \frac{d \ln \varepsilon}{dT} \right)^2 - 2T^2 \frac{d^2 \ln \varepsilon}{dT^2} + \right. \\ \left. + \frac{2}{3} T \alpha + 2T^2 a \frac{d \ln \varepsilon}{dT} - \frac{2}{3} T^2 \frac{da}{dT} + \frac{T^2 \alpha^2}{3} \right]. \quad (\text{VIII.84}) \end{aligned}$$

При подстановке численных значений в выражение (VIII.84) получаем для 298,15 К

$$\begin{aligned} A_{Cp} = \nu 8,3115 \cdot 1,172 \frac{3}{4} \left[ 1 + 2 \cdot 298,15 (-4,60 \cdot 10^{-3}) + \right. \\ \left. + 3 (298,15)^2 (-4,60 \cdot 10^{-3})^2 - 2 (298,15)^2 \cdot 1,76 \cdot 10^{-4} + \right. \\ \left. + \frac{2}{3} 298,15 \cdot 2,34 \cdot 10^{-4} + 2 (298,15)^2 2,34 \cdot 10^{-4} (-4,60 \cdot 10^{-3}) - \right. \\ \left. - \frac{2}{3} (298,15)^2 6,8 \cdot 10^{-6} + \frac{1}{3} (298,15)^2 (2,35 \cdot 10^{-4})^2 \right] = 19,2 \nu. \end{aligned}$$

И, следовательно,

$$\bar{J} = 19,2 \nu |z_+ z_-| I^{1/2}. \quad (\text{VIII.85})$$

Известный интерес представляет зависимость о. п. м. теплоемкости от температуры:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{J}_2}{dT} &= |z_1 z_2| I^{1/2} \left( \frac{dA_{C_p}}{dT} + \frac{1}{2} A_{C_p} \frac{d \ln I}{dT} \right) = \\ &= |z_1 z_2| I^{1/2} \left( \frac{dA_{C_p}}{dT} - \frac{1}{2} A_{C_p} \alpha \right). \end{aligned} \quad (\text{VIII.86})$$

Соотношение (VIII.86) в конечном виде довольно громоздко: угловой коэффициент предельного закона будет содержать более полутора десятков слагаемых.

Сочетание (IV.36) и (VIII.69) позволяет получить выражение для расчета относительной кажущейся молярной энтальпии растворенного вещества или, что то же, взятой с обратным знаком теплоты разведения раствора с исходной концентрацией  $m$  до бесконечного разбавления:

$$|z_+ z_-| A_H I^{1/2} = \varphi_L + I \frac{d\varphi_L}{dI}. \quad (\text{VIII.87})$$

Соотношение (VIII.87) будет относиться к той же области предельно разбавленных растворов, к какой относится уравнение (VIII.69).

Чтобы получить выражение для расчета теплот разбавления более концентрированных растворов, необходимо в (IV.36) подставлять не (VIII.69), а более полное уравнение (VIII.65). Тогда будем иметь

$$\frac{|z_+ z_-| A_H I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} + \frac{|z_+ z_-| B_H I}{(1 + BaI^{1/2})^2} + bI = \varphi_L + I \frac{d\varphi_L}{dI}. \quad (\text{VIII.88})$$

Несложные преобразования позволяют получить уравнения для расчета теплот разбавления в явном виде.

Обозначим левую часть уравнения (VIII.88) через  $Q$  и введем переменную  $y$ :

$$\varphi_L = y/I. \quad (1)$$

Откуда

$$\frac{d\varphi_L}{dI} = \frac{\frac{dy}{dI} I - y}{I^2} \quad (2)$$

и

$$\frac{\frac{dy}{dl} l - y}{l} + \frac{y}{l} = Q. \quad (3)$$

Преобразование и интегрирование (3) дает

$$y = C + \int Q dl. \quad (4)$$

С учетом (1) получаем

$$\varphi_L = \frac{1}{l} \left( C + \int Q dl \right) \quad (5)$$

или

$$\varphi_L = \frac{1}{l} \left[ \int \left[ |z_+ z_-| \left( \frac{A_H l^{1/2}}{1 + B a l^{1/2}} + \frac{B_H l}{(1 + B a l^{1/2})^2} + b l \right) \right] dl + C \right]. \quad (6)$$

Интеграл правой части находим как сумму трех интегралов. Первые два интеграла будем искать с помощью подстановки:

$$x = 1 + B a l^{1/2}. \quad (7)$$

Откуда

$$l = \left( \frac{x-1}{B a} \right)^2 \quad \text{и} \quad l^{1/2} = \frac{x-1}{B a} \quad (8)$$

и дифференциал

$$dl = \frac{2}{(B a)^2} (x-1) dx. \quad (9)$$

Перепишем с учетом соотношений (7)–(9) первое слагаемое правой части уравнения (6) и интегрируем:

$$\begin{aligned} \int |z_+ z_-| \frac{A_H l^{1/2} dl}{1 + B a l^{1/2}} &= |z_+ z_-| A_H \int \frac{x-1}{B a} \frac{2}{(B a)^2} \frac{x-1}{x} dx = \\ &= |z_+ z_-| \frac{2 A_H}{(B a)^3} \int \frac{(x-1)^2}{x} dx = |z_+ z_-| \frac{2 A_H}{(B a)^3} \times \\ &\quad \times \left( \frac{x^2}{2} - 2x + \ln x \right). \end{aligned} \quad (10)$$

Также интегрируем второе слагаемое правой части (6):

$$\int |z_+ z_-| \frac{B_H dl}{(1 + Ba l^{1/2})^2} = |z_+ z_-| B_H \int \frac{(x-1)^2 2(x-1) dx}{(Ba)^2 x^2 (Ba)^2} =$$

$$= |z_+ z_-| \frac{2B_H}{(Ba)^4} \int \frac{(x-1)^3 dx}{x^3} = |z_+ z_-| \frac{2B_H}{(Ba)^4} \times$$

$$\times \left( \frac{x^2}{2} - 3x + 3 \ln x + \frac{1}{x} \right) \quad (11)$$

и последнее

$$\int b l dl = \frac{b}{2} l^2. \quad (12)$$

Объединяя (10)–(13) в (6), получаем

$$\varphi_L = \frac{1}{l} \left[ |z_+ z_-| \frac{2A_H}{(Ba)^3} \left( \frac{x^2}{2} - 2x + \ln x \right) + \right.$$

$$\left. + |z_+ z_-| \frac{2B_H}{(Ba)^3} \left( \frac{x^2}{2} - 3x + 3 \ln x + \frac{1}{x} \right) + \frac{b}{2} l^2 + C \right]. \quad (13)$$

Константу интегрирования находим из условия  $\varphi_L \rightarrow 0$  при  $l \rightarrow 0$  или в соответствии с (7) при  $x \rightarrow 1$ :

$$C = |z_+ z_-| \frac{3A_H}{(Ba)^3} + |z_+ z_-| \frac{3B_H}{(Ba)^4}. \quad (14)$$

Корректность условия  $\varphi_L \rightarrow 0$  при  $l \rightarrow 0$  легко доказывается применением правила Лопиталья. Подставляем (14) в (13),

$$\varphi_L = \frac{1}{l} \left\{ |z_+ z_-| \frac{A_H}{(Ba)^3} \left[ 3 + 2 \left( \frac{x^2}{2} - 2x + \ln x \right) \right] + \right.$$

$$\left. + |z_+ z_-| \frac{B_H}{(Ba)^4} \left[ 3 + 2 \left( \frac{x^2}{2} - 3x + 3 \ln x + \frac{1}{x} \right) + \frac{b}{2} l^2 \right] \right\}. \quad (15)$$

И окончательно с учетом (7)

$$\varphi_L = \frac{1}{l} \left\{ |z_+ z_-| \frac{A_H}{(Ba)^3} \left[ 3 + 2 \left( \frac{(1 + Ba l^{1/2})^2}{2} - \right. \right. \right.$$

$$\left. \left. - 2(1 + Ba l^{1/2}) + \ln(1 + Ba l^{1/2}) \right) \right] +$$

$$\left. + |z_+ z_-| \frac{B_H}{(Ba)^4} \left[ 3 + 2 \left( \frac{(1 + Ba l^{1/2})^2}{2} \right) - 3(1 + Ba l^{1/2}) + \right. \right.$$

$$+ 3 \ln (1 + BaI^{1/2}) + \frac{1}{1 + BaI^{1/2}} \left] + \frac{b}{2} I^2 \right\}. \quad (\text{VIII.89})$$

Дальнейшее упрощение уравнения (VIII.89) нецелесообразно, так как наличие многократно повторяющегося двучлена  $(1 + BaI^{1/2})^2$  имеет определенные достоинства при проведении численных расчетов и анализе результатов.

Чтобы получить уравнение предельного закона для  $\varphi_L$ , перепишем (6) с учетом (VIII.87):

$$\varphi_L = \frac{1}{I} \int |z_+ z_-| A_H I^{1/2} dI + C$$

и проинтегрируем:

$$\varphi_L = 2/3 |z_+ z_-| A_H I^{1/2} + C.$$

При  $I \rightarrow 0$   $\varphi_L \rightarrow 0$ , отсюда  $C = 0$  и окончательно

$$\varphi_L = 2/3 |z_+ z_-| A_H I^{1/2}. \quad (\text{VIII.90})$$

Уравнение (VIII.90) характеризует предельный закон для  $\varphi_L$ .

Соотношение (VI.106) связывает относительные парциальные молярные объемы растворенного электролита с производной коэффициента активности по давлению. Для нахождения последней величины дифференцируем (VIII.47) по  $p$ :

$$\begin{aligned} \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{dp} = & - \frac{\frac{d}{dp} A_{\gamma} |z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} + \\ & + \frac{A_{\gamma} |z_+ z_-| I^{1/2} \frac{d}{dp} (1 + BaI^{1/2})}{(1 + BaI^{1/2})^2} + \frac{d(bI)}{dp}, \quad (\text{VIII.91}) \end{aligned}$$

где

$$\frac{d}{dp} (A_{\gamma} |z_+ z_-|) = |z_+ z_-| I^{1/2} \left( \frac{dA_{\gamma}}{dp} + \frac{1}{2} A_{\gamma} \frac{d \ln I}{dp} \right) \quad (\text{VIII.92})$$

и

$$\frac{d}{dp} (1 + BaI^{1/2}) = I^{1/2} \left( a \frac{dB}{dp} + B \frac{da}{dp} + \frac{1}{2} Ba \frac{d \ln I}{dp} \right).$$

Величины  $dA_{\gamma}/dp$  и  $dB/dp$  получаем при дифференцировании (VIII.46):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dp}(A_{\gamma}) &= \sqrt{\frac{2\pi N_A}{1000}} \frac{e^3}{k^{3/2} T^{3/2}} \left(-\frac{3}{2}\right) \left(\epsilon^{-3/2} \frac{d\epsilon}{dp}\right) = \\ &= -A_{\gamma} \frac{3}{2} \frac{d \ln \epsilon}{dp}; \\ \frac{d}{dp}(B) &= \sqrt{\frac{8\pi e^2 N_A}{10^3 k T}} \left(-\frac{1}{2} \epsilon^{-3/2} \frac{d\epsilon}{dp}\right) = -B \frac{1}{2} \frac{d \ln \epsilon}{dp}. \end{aligned} \quad (\text{VIII.93})$$

Полученные производные подставляем в (VIII.92)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dp}(A_{\gamma} | z_+ z_- | I^{1/2}) &= |z_+ z_-| I^{1/2} \left[-A_{\gamma} \frac{1}{2} \frac{3d \ln \epsilon}{dp} + \right. \\ &+ \left. \frac{1}{2} A_{\gamma} \frac{d \ln I}{dp}\right] = -\frac{1}{2} A_{\gamma} |z_+ z_-| I^{1/2} \left(\frac{3d \ln \epsilon}{dp} - \frac{d \ln I}{dp}\right); \end{aligned} \quad (\text{VIII.94})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dp}(1 + BaI^{1/2}) &= I^{1/2} \left[ aB \left(-\frac{1}{2}\right) \frac{d \ln \epsilon}{dp} + B \frac{da}{dp} + \right. \\ &+ \left. \frac{1}{2} Ba \frac{d \ln I}{dp} \right] = -\frac{1}{2} BaI^{1/2} \left(\frac{d \ln \epsilon}{dp} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2d \ln a}{dp} - \frac{d \ln I}{dp} \right). \end{aligned} \quad (\text{VIII.95})$$

Подставляем (VIII.94) и (VIII.95) в (VIII.91):

$$\begin{aligned} \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{dp} &= \frac{|z_+ z_-| A_{\gamma} I^{1/2}}{2(1 + BaI^{1/2})} \left(\frac{3d \ln \epsilon}{dp} - \frac{d \ln I}{dp}\right) - \\ &- \frac{|z_+ z_-| A_{\gamma} BaI}{2(1 + BaI^{1/2})^2} \left(\frac{d \ln \epsilon}{dp} - \frac{2d \ln a}{dp} - \frac{d \ln I}{dp} + \right. \\ &\quad \left. + bI \left(\frac{d \ln b}{dp} + \frac{d \ln I}{dp}\right)\right) \end{aligned} \quad (\text{VIII.96})$$

и окончательно в (VI.106):

$$\bar{V}_2 = \bar{V}_2^0 + \frac{A_V |z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} + \frac{B_V |z_+ z_-| I}{(1 + BaI^{1/2})^2} + b_V I. \quad (\text{VIII.97})$$

В уравнении (VIII.97)

$$A_V = -\sqrt{RTA_\gamma} \frac{1}{2} \left( \frac{3d \ln \varepsilon}{dp} - \frac{d \ln I}{dp} \right); \quad (\text{VIII.98})$$

$$B_V = -\sqrt{RTA_\gamma} Ba \frac{1}{2} \left( \frac{d \ln \varepsilon}{dp} - \frac{2d \ln a}{dp} - \frac{d \ln I}{dp} \right); \quad (\text{VIII.99})$$

$$b_V = \sqrt{RTb} \left( \frac{d \ln b}{dp} + \frac{d \ln I}{dp} \right). \quad (\text{VIII.100})$$

Практическое применение уравнения (VIII.97) затруднено, так как о численных значениях ряда коэффициентов данных вообще нет.

## 5. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ДЕБАЯ—ХЮККЕЛЯ

Практическая проверка теории Дебая—Хюккеля была предметом многочисленных экспериментальных работ, включая прецизионные измерения коэффициентов активности, теплот разбавления и т. д. Достаточно строгая проверка теории может быть сделана, естественно, лишь в области крайне разбавленных растворов, где можно ожидать соблюдения предельного закона. Проверка соотношений, вытекающих из второго приближения теории, в котором учитываются размеры ионов, осложняется тем, что собственно теория не дает способа вычисления параметра  $a$ , характеризующего этот размер.

Опыт показал, что в области достаточно малых концентраций (порядка 0,01 М и меньше) экспериментальные значения коэффициентов активности практически совпадают с величинами, рассчитанными по предельному закону. Менее определенные выводы можно сделать в отношении теплот разбавления. Обширный экспериментальный материал показывает, что безусловный вывод о полном подтверждении теоретических соотношений пока сделать нельзя, хотя на многих системах они вполне оправдываются.

Однако практическое применение теоретических представлений не ограничивается лишь разбавленными растворами. На основе теории Дебая—Хюккеля был получен ряд теоретических и так называемых полуэмпирических уравнений, описывающих различные свойства растворов в достаточно широком интервале концентраций. Нельзя не отметить большого практического значения теории Дебая—Хюккеля для получения стандартных термодинамических свойств растворенных электро-

литов. Теория послужила основой для разработки различных экстраполяционных и других методов определения свойств растворенных веществ в бесконечно разбавленном или стандартном растворе.

Среди полуэмпирических уравнений для коэффициентов активности можно выделить группы, отличающиеся подходом к оценке величин  $a$  и  $b$  уравнения (VIII.47), расчет которых в рамках собственно теории неосуществим. К одной группе можно отнести уравнения, учитывающие члены более высоких порядков разложения показательной функции (VIII.8), чем это было сделано Дебаем и Хюккелем. Полученные уравнения (Гронвол, Ла Мер и др.) довольно громоздки, так как наряду с  $bm$  они содержат дополнительные члены. Параметры  $a, b$  и другие в уравнениях (VIII.89), (VIII.91) и т. д. индивидуальны для каждого электролита — их находят из экспериментальных данных по коэффициентам активности. Уравнения такого типа охватывают широкий концентрационный интервал.

В другой группе уравнений параметры  $a$  и  $b$  фиксируются одинаковыми для всех электролитов или фиксируется только  $a$ , а параметр  $b$  индивидуализируется. Уравнение последнего типа часто называют уравнением с одним индивидуальным параметром.

Если допустить, например, что среднее расстояние сближения ионов у всех электролитов равно 0,305 нм (Гуггенгейм, Гюнтельберг и др.), то уравнение (VIII.45) переходит в

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{A_{\pm} |z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + I^{1/2}}. \quad (\text{VIII.101})$$

Допущение  $a = 0,305$  нм в основном вызывается тем, что при этом значении уравнение (VIII.45) упрощается, так как произведение  $Ba$  становится равным единице. Однако анализ экспериментального материала показывает, что часто  $a \neq 0,305$  нм (обычно  $a > 0,305$  нм и  $Ba > 1$ ). Уравнение типа (VIII.101) работает в неширокой области концентраций. Концентрационная область применения уравнения возрастает при добавлении, как и в (VIII.47), линейного члена:

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{A_{\pm} |z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + bI. \quad (\text{VIII.102})$$

Широкую известность получило уравнение Дэвис, применимое к растворам с ионной силой до 0,5 или несколько выше:

$$\ln \gamma_{\pm} = -A_{\gamma} |z_+ z_-| \left( \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2I \right). \quad (\text{VIII.103})$$

Более универсальным является уравнение, в котором параметр  $a$  фиксирован одинаковым для электролитов разного типа, а параметр  $b$  остаётся зависящим от индивидуальных свойств электролита. Анализ экспериментальных данных показал, что довольно широкая универсальность такого уравнения будет обеспечиваться при  $a=0,49$  нм и тогда

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{A_{\gamma} |z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + 0,49B' I^{1/2}} + bI \quad (\text{VIII.104})$$

или при 298,15К

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{0,5107 |z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + 1,6I^{1/2}} + bI. \quad (\text{VIII.105})$$

Специальный интерес представляет применение теории Дебая — Хюккеля для расчета стандартных термодинамических характеристик реакций в растворе — констант равновесия, тепловых эффектов и т. д. при нулевой ионной силе по экспериментальным данным, относящимся к растворам с конечной ионной силой. При проведении такого рода расчетов получаются уравнения, в которые входит произведение или отношение коэффициентов активности отдельных ионов. Среди различных уравнений, используемых для оценки отношения коэффициентов активности, чаще всего применяются уравнение Дэвис (VIII.103) и уравнение с одним параметром типа (VIII.104). В таких случаях они обычно записываются как:

$$\lg \gamma_i = -A'_{\gamma} z_i^2 \left( \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2I \right) \quad (\text{VIII.106})$$

и

$$\lg \gamma_i = - \frac{A'_{\gamma} z_i^2 I^{1/2}}{1 + 0,49B' I^{1/2}} + bI. \quad (\text{VIII.107})$$

Или для водных растворов при 298,15 К

$$\lg \gamma_i = -0,5107z^2 \left( \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2I \right) \quad (\text{VIII.108})$$

и

$$\lg \gamma_i = -\frac{0,5107z_i^2 I^{1/2}}{1 + 1,6I^{1/2}} + bI. \quad (\text{VIII.109})$$

Выражение для теплот разбавления можно получить на основании уравнения (VIII.89). Для этих целей уравнение (VIII.89) удобно записать в виде

$$\varphi_L = z_i^2 (A'_H \Psi_1 + B'_H \Psi_2) + b'I = z_i^2 \Psi + b'I, \quad (\text{VIII.110})$$

где

$$A'_H = \frac{A_\kappa}{(0,49B)^3}; \quad B'_H = \frac{B_H}{(0,49B)^4}. \quad (\text{VIII.111})$$

Как и в (VIII.104), здесь принято  $a=0,49$  нм:

$$\Psi_1 = \frac{1}{I} [(1 + 0,49BI^{1/2})^2 - 4(1 + 0,49BI^{1/2}) + 2 \ln(1 + 0,49BI^{1/2}) + 3]; \quad (\text{VIII.112})$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{I} \left[ (1 + 0,49BI^{1/2})^2 - 6(1 + 0,49BI^{1/2}) + 6 \ln(1 + 0,49BI^{1/2}) + \frac{2}{1 + 0,49BI^{1/2}} + 3 \right]. \quad (\text{VIII.113})$$

Таблица 17

Численные значения коэффициентов в уравнении (VIII.111)

Т, К	Уравнение (VIII.111)		Т, К	Уравнение (VIII.111)	
	$A'_H$	$B'_H$		$A'_H$	$B'_H$
273,15	212,86	74,74	318,15	481,44	138,09
278,15	236,85	78,01	323,15	519,35	151,12
283,15	262,13	82,04	328,15	559,27	165,77
288,15	288,99	86,98	333,15	601,19	182,16
293,15	317,04	92,73	343,15	690,37	220,41
298,15	346,59	99,42	353,15	787,13	266,92
303,15	378,01	103,33	363,15	893,02	323,20
308,15	410,92	116,30	373,15	1007,26	390,22
313,15	445,21	126,49			

Численные значения коэффициентов этих уравнений приведены в табл. 17 и 18.

Таблица 18

Численные значения  $\Psi$  из уравнения (VIII.110) при  $I$

$T, K$	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0
273,15	119,70	226,27	189,28	245,56	259,95	269,32	281,33
278,15	134,93	213,51	247,69	279,32	296,10	307,11	321,25
283,15	151,04	239,70	278,57	314,68	333,93	346,56	362,88
288,15	168,07	267,32	311,00	351,79	373,55	387,90	406,43
293,15	186,06	296,35	345,01	390,54	414,89	430,95	451,71
298,15	205,02	326,85	380,66	431,12	458,11	475,93	499,07
303,15	225,10	358,90	418,07	473,55	503,25	522,88	548,31
308,15	246,35	392,67	457,40	518,02	550,49	571,95	599,78
313,15	268,57	427,77	498,11	563,96	599,23	622,50	652,70
318,15	292,04	464,72	540,82	612,04	650,15	675,26	707,85
323,15	308,32	503,21	585,30	661,91	702,83	729,82	764,79
328,15	342,67	543,67	631,78	713,92	757,72	782,41	823,91
333,15	369,99	585,89	680,23	767,93	814,63	845,34	885,00
343,15	428,61	675,55	782,58	881,44	933,83	968,14	1012,3
353,15	492,71	772,41	892,32	1002,3	1060,1	1097,9	1146,2
363,15	563,04	877,09	1010,1	1130,9	1193,9	1234,8	1287,0
373,15	639,48	989,14	1135,0	1266,1	1333,8	1377,5	1432,8

Уравнение (VIII.110) может быть использовано для пересчета тепловых эффектов реакций в растворе на нулевую ионную силу и для других пересчетов.

# ГЛАВА IX

## ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

### 1. ЭДС И ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Электрохимическое превращение 1 моля ионов связано с переносом заряда, равного  $nF$  кулонов, где  $n$  — число электронов,  $F$  — постоянная Фарадея. Работа этого процесса  $W$  будет равна

$$W = nFE, \quad (\text{IX.1})$$

где  $E$  — электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС). Если процесс



протекающий в гальваническом элементе, максимально близок к обратимому, то  $W$  характеризует максимальную полезную работу  $W'$ , и так как  $W' = -\Delta G$ , то

$$(\Delta G)_{T, p} = -nFE = -96487nE. \quad (\text{IX.3})$$

Отсюда ЭДС системы  $E$  равна:

$$E = -\frac{(\Delta G)_{T, p}}{Fn}. \quad (\text{IX.4})$$

Подставляя в (IX.4)  $\Delta G$  из (VI. 117), получаем

$$E = \frac{RT \ln K^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tilde{a}_3^{\nu_3} \tilde{a}_4^{\nu_4}}{\tilde{a}_1^{\nu_1} \tilde{a}_2^{\nu_2}}. \quad (\text{IX.5})$$

При  $a = 1$  уравнение (IX.5) переходит в

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K^0, \quad (\text{IX.6})$$

где  $E^0$  — стандартная ЭДС гальванического элемента.

Сочетая (IX.5) и (IX.6), получаем

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tilde{a}_3^{\nu_3} \tilde{a}_4^{\nu_4}}{\tilde{a}_1^{\nu_1} \tilde{a}_2^{\nu_2}}. \quad (\text{IX.7})$$

Знак ЭДС, рассчитанный по уравнению (IX.7), будет, очевидно, зависеть от того, какие из реагирующих ве-

ществ считать исходными, а какие — продуктами реакции. Если, например, левую и правую части уравнения (IX.2) поменять местами, то вместо (IX.7) получим

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tilde{a}_1^{\nu_1} \tilde{a}_2^{\nu_2}}{\tilde{a}_3^{\nu_3} \tilde{a}_4^{\nu_4}}, \text{ где } E^{0'} = -E^0, \quad (\text{IX.8})$$

или

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tilde{a}_3^{\nu_3} \tilde{a}_4^{\nu_4}}{\tilde{a}_1^{\nu_1} \tilde{a}_2^{\nu_2}}. \quad (\text{IX.9})$$

В уравнениях (IX.7) и (IX.9)  $E$  действительно имеет разные знаки.

Так как ЭДС является разностью потенциалов, то, очевидно, знаки отдельных потенциалов  $E_1$  и  $E_2$  будут зависеть от того, записана ли эта разность как

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2^* \quad (\text{IX.10})$$

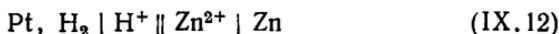
или как

$$E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1^*. \quad (\text{IX.11})$$

Практическое использование обоих способов привело в свое время к тому, что возникли европейская и американская системы электродных потенциалов, отличающиеся знаками.

Потенциал электродов принято выражать в некоторой условной шкале, принимая потенциал одного из электродов равным нулю\*\*. В настоящее время общепринятой является шкала, в которой за нуль выбран потенциал стандартного водородного электрода. В этом электроде активность ионов водорода в растворе и фугитивность газообразного водорода над раствором равны единице.

Электродным потенциалом называют ЭДС элемента, в котором справа расположен данный электрод, а слева — стандартный водородный электрод. Например, потенциал цинкового электрода равен ЭДС цепи:



Электродные реакции следует всегда записывать так, чтобы в левой части уравнения находилась окисленная

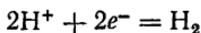
\* Имеются в виду элементы без жидкостного соединения.

\*\* Проблема абсолютных потенциалов здесь не рассматривается.

форма, а в правой — восстановленная, т. е. чтобы в результате электродных реакций происходило восстановление окисленной формы. Таким образом, электродная реакция при работе цинкового электрода должна быть записана в виде



а при работе водородного как



хотя на самом деле при работе цинкового электрода в цепи (IX.12) происходит растворение металлического цинка.

Учитывая, что  $a = \gamma m$ , вместо (IX.7) можно записать

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tilde{m}_3^{\nu_3} \tilde{m}_4^{\nu_4}}{\tilde{m}_1^{\nu_1} \tilde{m}_2^{\nu_2}} \cdot \frac{\gamma_3^{\nu_3} \gamma_4^{\nu_4}}{\gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2}}. \quad (\text{IX.13})$$

Наиболее распространенный в практике экстраполяционный метод определения  $E^0$  основан на том, что с уменьшением концентрации участников реакции их коэффициенты активности стремятся к единице. Придадим уравнению (IX.13) вид, более удобный для экстраполяции:

$$E - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tilde{m}_3^{\nu_3} \tilde{m}_4^{\nu_4}}{\tilde{m}_1^{\nu_1} \tilde{m}_2^{\nu_2}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_3^{\nu_3} \gamma_4^{\nu_4}}{\gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2}}. \quad (\text{IX.14})$$

Если на графике откладывать  $E - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tilde{m}_3^{\nu_3} \tilde{m}_4^{\nu_4}}{\tilde{m}_1^{\nu_1} \tilde{m}_2^{\nu_2}}$  как

функцию  $m$  или  $m^{1/2}$  и экстраполировать полученную зависимость на нулевое значение  $m$ , то отрезок на ординате дает  $E^0$ .

Применимость этого метода только к простым электролитам обусловлена сложным характером поведения растворов многих веществ при разбавлении. Например, при разбавлении раствора  $\text{FeCl}_3$  наряду с изменением коэффициентов активности будет происходить увеличение степени диссоциации  $\text{FeCl}_3$  или  $\text{FeCl}_3^{2+}$  и увеличение степени гидролиза иона  $\text{Fe}^{3+}$ . В результате протекания этих процессов в разбавленном растворе  $\text{FeCl}_3$  будут

существовать не только ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cl}^-$ , но и продукты ступенчатой диссоциации  $\text{FeCl}_3$  и продукты гидролиза  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{FeOH}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  и др.). Существенные качественные изменения состава происходят также при разбавлении растворов многих комплексных соединений.

Более общим и надежным методом определения стандартного электродного потенциала следует считать метод экстраполяции с учетом уравнений теории Дебая — Хюккеля. Чтобы обеспечить постоянство качественного состава в исследуемой области концентраций, в растворы гидролизующихся солей вводят сильную кислоту или сильное основание, в растворы комплексных соединений — избыток лиганда и т. д. Ионную силу раствора контролируют путем применения различных «поддерживающих» электролитов.

При сравнительно высокой ионной силе (0,5; 1,0 и выше) для пересчета обычно применяется уравнение типа (VIII.107). Подставляя его в (IX.14), получаем

$$E - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tilde{m}_3^{\nu_3} \tilde{m}_4^{\nu_4}}{\tilde{m}_1^{\nu_1} \tilde{m}_2^{\nu_2}} = E^0 - \frac{RT}{nF} \left[ \Delta z^2 A \frac{I^{1/2}}{1 + 0,49B' I^{1/2}} - bI \right]. \quad (\text{IX.15})$$

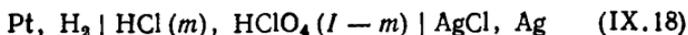
Если температура и ионная сила постоянны, правая часть уравнения (IX.15) остается постоянной. Эту величину иногда называют кажущимся, эффективным или формальным электродным потенциалом ( $E^0_{\text{каж}}$ ):

$$E^0_{\text{каж}} = E^0 - \frac{RT}{nF} \left[ \Delta z^2 A \frac{I^{1/2}}{1 + 0,49B' I^{1/2}} - bI \right] = E - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tilde{m}_3^{\nu_3} \tilde{m}_4^{\nu_4}}{\tilde{m}_1^{\nu_1} \tilde{m}_2^{\nu_2}}. \quad (\text{IX.16})$$

Как можно видеть, при постоянной ионной силе величина  $E^0_{\text{каж}}$  практически заменяет  $E^0$  в уравнении Нернста:

$$E = E^0_{\text{каж}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tilde{m}_3^{\nu_3} \tilde{m}_4^{\nu_4}}{\tilde{m}_1^{\nu_1} \tilde{m}_2^{\nu_2}}. \quad (\text{IX.17})$$

Справедливость уравнения (IX.17) может быть проиллюстрирована, например, данными табл. 19, в которой приведены результаты исследования ЭДС цепи без переноса:



где  $m$  — моляльность  $\text{HCl}$ ;  $I$  — ионная сила раствора. ЭДС этой цепи равна

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \tilde{m}_{\text{H}^+} \tilde{m}_{\text{Cl}^-} \gamma_{\pm}^2. \quad (\text{IX.19})$$

В соответствии с (IX.16) из (IX.19) получаем

$$E^0_{\text{каж}} = E + \frac{RT}{F} 2,303 \lg \tilde{m}_{\text{H}^+} \tilde{m}_{\text{Cl}^-}. \quad (\text{IX.20})$$

Рассчитанные по (IX.20) значения  $E^0_{\text{каж}}$  приведены в табл. 19. Как можно видеть, значения  $E^0_{\text{каж}}$  при одинаковой ионной силе довольно близки между собой, что свидетельствует о вполне удовлетворительном выполнении уравнения Нернста для каждого из исследуемых значений ионной силы.

Таблица 19

ЭДС цепи  $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{HCl}(m), \text{HClO}_4(I-m)|\text{AgCl, Ag}$   
при 298, 15 К

Ионная сила $m_{\text{HCl}} + m_{\text{HClO}_4}$	$m_{\text{HCl}}$	ЭДС, В	$E^0_{\text{каж}}$ по (IX.20)	$E^0_{\text{каж}} - \psi(I)$	$\gamma_{\pm}(\text{HCl})$
0,6138	0,08815	0,30899	0,23405	0,21313	0,7967
0,6211	0,08821	0,30807	0,23345	0,21248	0,8061
0,6185	0,1751	0,29131	0,23420	0,21325	0,7944
0,6130	0,1758	0,29165	0,23441	0,21350	0,7911
0,6079	0,3552	0,27370	0,23431	0,21344	0,7927
0,6053	0,4453	0,26804	0,23436	0,21351	0,7918
1,0671	0,08928	0,29063	0,23023	0,20680	0,8582
1,0579	0,08915	0,29064	0,22998	0,20658	0,8624
1,0392	0,1789	0,27361	0,23038	0,20707	0,8557
1,0322	0,3626	0,25566	0,23040	0,20712	0,8553
1,0304	0,4508	0,25010	0,23039	0,20712	0,8555
2,2154	0,09466	0,25603	0,21590	0,18941	1,131
2,2063	0,1857	0,23944	0,21651	0,19004	1,120
2,1742	0,1876	0,23954	0,21650	0,19009	1,121
2,1223	0,4660	0,21669	0,21640	0,19008	1,124
3,2214	0,1810	0,21606	0,20220	0,17431	1,480
3,1620	0,3699	0,19923	0,20326	0,17543	1,450

Для удобства экстраполяции перепишем уравнение (IX.16):

$$E - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tilde{m}_3^{\nu_3} \tilde{m}_4^{\nu_4}}{\tilde{m}_1^{\nu_1} \tilde{m}_2^{\nu_2}} + \frac{RT}{nF} \Delta z^2 A \frac{I^{1/2}}{1 + 0,49B' I^{1/2}} =$$

$$= E^0 + \frac{RT}{nF} bI \quad (\text{IX.21})$$

или

$$E^0_{\text{каж}} + \frac{RT}{nF} \Psi(I) = E^0 + b'I, \quad (\text{IX.22})$$

где через  $\Psi(I)$  обозначена функция от ионной силы:

$$\Psi(I) = \Delta z^2 A \frac{I^{1/2}}{1 + 0,49B' I^{1/2}}. \quad (\text{IX.23})$$

Уравнение (IX.22) показывает, что если откладывать величину  $E^0_{\text{каж}} + \frac{RT}{nF} \Psi(I)$  как функцию  $I$ , на графике должна получиться прямая, при экстраполяции которой на  $I=0$  на ординате будет отсечен отрезок, равный  $E^0$ . Графическая обработка данных табл. 19 по уравнению (IX.22) показывает (рис. 11), что точки вполне удовлетворительно укладываются на прямую, экстраполяция которой на  $I=0$  дает  $E^0_{298,15\text{K}} = 0,22237 \pm 0,00015 \text{ В}$ , что совпадает с наиболее надежными литературными данными для хлорсеребряного электрода.

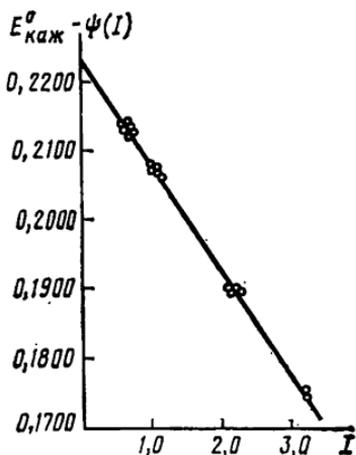


Рис. 11. Графическое определение  $E^0_{298,15\text{K}}$  по уравнению (IX.22)

Рассмотренный способ экстраполяции не является единственным. В уравнение (IX.14) вместо (VIII.107), разумеется, можно подставлять и другие соотношения этого типа.

В настоящее время измерение ЭДС различных цепей остается наиболее распространенным и точным методом экспериментального определения коэффициентов активности и других термодинамических свойств растворов электроли-

тов. Например, коэффициенты активности соляной кислоты могут быть получены из данных по ЭДС цепи типа (IX.18). Для этого следует решить уравнение (IX.19) относительно  $\ln \gamma_{\pm}$  и подставить величину  $E^0_{\text{каж}}$  из (IX.20):

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{(E^0 - E^0_{\text{каж}}) F}{2 \cdot 2,303 RT} \quad (\text{IX.24})$$

Рассчитанные по уравнению (IX.24) коэффициенты активности HCl приведены в последней колонке табл. 19. В более общей форме уравнение (IX.24) имеет вид

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{(E^0 - E^0_{\text{каж}}) nF}{2,303 \nu RT} \quad (\text{IX.25})$$

При  $n=1$  и  $\nu=2$  оно переходит в (IX.24).

## 2. ТЕРМОДИНАМИКА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Изменение изобарного потенциала при обратимой работе гальванического элемента выражается уравнением (IX.3). При его дифференцировании получаем

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -96\,487n \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (\text{IX.26})$$

Подстановка соотношения (IX.26) и уравнения (IX.3) в уравнение Гиббса—Гельмгольца (соотношение II.17) дает

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\Delta H}{nF} + T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{96\,487n} + T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \\ &= -\frac{\Delta H}{96\,487n} + \frac{T \Delta S}{96\,487n} \end{aligned} \quad (\text{IX.27})$$

или

$$\begin{aligned} \Delta H &= -nFE + nFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \\ &= -96\,487nE + 96\,487nT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (\text{IX.28})$$

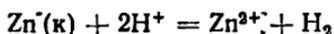
и

$$\Delta S = 96\,487n \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (\text{IX.29})$$

где  $\Delta H$  — изменение энтальпии при протекании реакции.

Первое слагаемое правой части уравнения (IX.28) характеризует свободную энергию гальванического элемента, т. е. ту часть энергии, которая может быть превращена в полезную работу. Второе слагаемое, равное  $96\,487nT \frac{\partial E}{\partial T}$ , представляет связанную энергию  $T\Delta S$ , которая в работу превращена быть не может.

Рассмотрим в качестве примера процесс растворения металлического цинка в разбавленном растворе минеральной кислоты, протекающий по схеме



При проведении этой реакции в калориметре путем введения цинковой пыли в водный раствор разбавленной кислоты наблюдаемый тепловой эффект будет равен изменению энтальпии (при 298,15 К  $\Delta H = -152,3$  кДж/моль). Реакцию растворения цинка можно провести также в гальваническом элементе, сконструировав цепь из водородного и цинкового электродов. Если электроды такого элемента замкнуть спиралью с большим сопротивлением и полученную систему целиком поместить в калориметр, то в результате реакции выделится такое же количество теплоты, какое выделилось при прямом растворении цинка в кислоте, равное изменению энтальпии (т. е.  $\Delta H = -152,3$  кДж/моль при 298,15 К), так как система так же, как и при проведении реакции в калориметре, не совершила никакой полезной работы.

Если же электроды этого элемента замкнуть не через нагревательную спираль, а через электромотор, то будет получено некоторое количество полезной работы, равное в соответствии с (IX.1) и (IX.3):  $W = -\Delta G = nFE = 96\,487 \cdot 2 \cdot 0,76 = 146,7$  кДж/моль. Количество теплоты, выделенное работающим элементом, равно величине  $\Delta H$  за вычетом  $\Delta G$ , равной совершенной работе:  $\Delta H - \Delta G = -152,3 - (-146,7) = -5,6$  кДж/моль. Это так называемая обратимая теплота, т. е. та часть внутренней энергии (или энтальпии), которая не может быть превращена в работу и составляет связанную энергию. Ее нельзя отождествлять с тепловым эффектом реакции, так как система совершает некоторую полезную работу.

Связанная энергия характеризует, в сущности, изменение энтропии в результате реакции

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-152\,300 + 146\,700}{298,15} = \\ &= -18,8 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

Данные по ЭДС в широком интервале температур позволяют получить ценную информацию о термодинамических свойствах раствора и термодинамических характеристиках процессов в растворе. Из потенциометрических измерений могут быть вычислены, например, относительные парциальные молярные энтальпии компо-

нентов раствора: Для этого продифференцируем (IX.25) по температуре:

$$\begin{aligned} \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{dT} &= \frac{nF}{\sqrt{RT}} \frac{d}{dT} \frac{E^0_{\pm} - E^0_{\text{каж}}}{T} = \\ &= \frac{nF}{\sqrt{R}} \left[ \frac{\frac{d}{dT} (E^0 - E^0_{\text{каж}}) T - (E^0 - E^0_{\text{каж}})}{T^2} \right]. \end{aligned} \quad (\text{IX.30})$$

Подставим полученное выражение в (VI.116):

$$\begin{aligned} \bar{L}_2 &= -\sqrt{RT^2} \frac{nF}{\sqrt{R}} \left[ \frac{\frac{d}{dT} (E^0 - E^0_{\text{каж}}) T - (E^0 - E^0_{\text{каж}})}{T^2} \right] = \\ &= nF (E^0 - E^0_{\text{каж}}) - nFT \frac{d}{dT} (E^0 - E^0_{\text{каж}}). \end{aligned} \quad (\text{IX.31})$$

Дифференциал в (IX.31) может быть рассчитан графическим или аналитическим методами. В последнем случае зависимость  $E^0$  и  $E^0_{\text{каж}}$  от температуры выражают каким-либо эмпирическим уравнением типа, например, степенного ряда:

$$E^0 = a + bT + cT^2; \quad (\text{IX.32})$$

$$E^0_{\text{каж}} = a' + b'T + c'T^2. \quad (\text{IX.33})$$

При их дифференцировании и подстановке в (IX.31) получаем

$$\bar{L}_2 = nF [(a - a') - (c - c')T^2]. \quad (\text{IX.34})$$

Исследование цепи (IX.18) показало, что зависимость  $E^0_{\text{каж}}$  от температуры при фиксированной ионной силе можно представить уравнениями:

$$\begin{aligned} E^0_{\text{каж}} (I=0,6) &= 0,177546 + 9,50065 \cdot 10^{-4}T - \\ &- 2,5499 \cdot 10^{-6}T^2; \end{aligned} \quad (\text{IX.35})$$

$$E^0_{\text{каж}} (I=1,0) = 0,253400 + 4,29714 \cdot 10^{-4}T - 1,7000 \cdot 10^{-6}T^2; \quad (\text{IX.36})$$

$$E^0_{\text{каж}} (I=2,0) = -0,343188 + 4,35126 \cdot 10^{-3}T - 8,2999 \cdot 10^{-6}T^2. \quad (\text{IX.37})$$

Аналогичным уравнением передается зависимость  $E^0$  от температуры:

$$E^0 = 0,203908 + 7,77109 \cdot 10^{-4}T - 2,3990 \cdot 10^{-6}T^2. \quad (\text{IX.38})$$

Подставляя численное значение коэффициентов уравнений (IX.35) — (IX.38) в (IX.34), рассчитываем значения относительной парциальной молярной энтальпии HCl при фиксированном значении ионной силы в присутствии HClO<sub>4</sub>:  $\bar{L}_{2(I=0,6)} = 1249,3$  Дж/моль;  $\bar{L}_{2(I=2,0)} = 2594,1$  Дж/моль.

### 3. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ

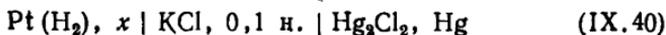
Потенциометрические методы широко применяются для решения многих теоретических и прикладных задач. О некоторых из них уже говорилось — это определение коэффициентов активности, относительных парциальных молярных энтальпий и других свойств раствора. Большое практическое значение имеет потенциометрический метод определения рН, рNa, рAg, рF и показателей других ионов с помощью ионселективных электродов и разработка соответствующих аналитических методик. Широко применяются в практике различные методы потенциометрического титрования.

Потенциометрический метод — также один из наиболее эффективных и наиболее важных методов исследования равновесий в растворах и расплавах. Из данных по ЭДС рассчитывают константы диссоциации кислот и оснований, константы устойчивости координационных соединений, ПР малорастворимых солей и другие константы равновесия. В настоящем разделе кратко рассмотрен вопрос об определении рН, поскольку рН-метрические измерения часто используются для решения различных задач и имеют, таким образом, универсальный характер.

Понятие о водородном показателе рН введено в 1909 г. Зеренсенom: под водородным показателем раствора следует понимать значение отрицательного десятичного логарифма концентрации водородных ионов, выраженной через молярность, т. е.

$$- \lg m_{\text{H}^+} = \text{pH}_S. \quad (\text{IX.39})$$

Численные значения рН Зеренсен предложил вычислять из измерений ЭДС элемента:



В соответствии с существовавшими в то время представлениями ЭДС этого элемента выражалась уравнением

$$E = E_{\text{каж}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \tilde{m}_{\text{H}^+}, \quad (\text{IX.41})$$

где  $E_{\text{каж}}^0$  — ЭДС элемента (IX.40) при  $m_{\text{H}^+} = 1$ .

Концентрация ионов водорода в стандартном растворе HCl вычислялась по формуле

$$m_{\text{H}^+} = \alpha m_{\text{HCl}}, \quad (\text{IX.42})$$

где  $\alpha$  — степень диссоциации HCl из данных по электрической проводимости.

Таким образом, было найдено при 298,15 К  $E_{\text{каж}}^0 = 0,3376$  В. При сочетании (IX.39) и (IX.41) получаем

$$\text{pH}_s = (E - 0,3376)/0,05916, \quad (\text{IX.43})$$

где  $\text{pH}_s$  означает единицу pH по Зеренсену.

С точки зрения современных представлений эта величина не является достаточно строгой мерой ни концентрации ионов водорода, ни их активности, так как величина  $\alpha m_{\text{HCl}}$ , использованная для расчета  $E_{\text{конц}}^0$ , не служит мерой ни того, ни другого. Действительно,  $m_{\text{H}^+}$  в растворах HCl равна скорее  $m_{\text{HCl}}$ , а не  $\alpha m_{\text{HCl}}$ , так как в водных растворах HCl  $\alpha = 1$ , а активность  $a_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] \gamma_{\text{H}^+}$ . ЭДС элемента Зеренсена в соответствии с современными представлениями выражается уравнением

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \tilde{a}_{\text{H}^+} \tilde{a}_{\text{Cl}^-} + E_d, \quad (\text{IX.44})$$

где  $E^0$  — стандартная ЭДС элемента (IX.40), как это определено на с. 176, т. е. ЭДС, когда концентрации и коэффициенты активности всех веществ, входящих в уравнение электрохимической реакции, равны единице;  $E_d$  — диффузионный потенциал.

В настоящее время величину pH связывают с активностью ионов водорода:

$$\text{pH} = -\lg \tilde{a}_{\text{H}^+} = -\lg \tilde{m}_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}. \quad (\text{IX.45})$$

Сочетание (IX.44) и (IX.45) дает

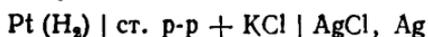
$$\text{pH} = \frac{F(E - E^0 - E_d)}{2,303RT} + \lg \tilde{a}_{\text{Cl}^-}. \quad (\text{IX.46})$$

Уравнение (IX.46) показывает, что для точного определения рН помимо  $E$  и  $E^0$  необходимы данные по диффузионным потенциалам элемента типа (IX.40) и активности ионов  $\text{Cl}^-$  в 0,1 н.  $\text{KCl}$  (каломельный электрод). Ни одна из этих величин не может быть получена совершенно строго, в связи с чем полученная экспериментально величина рН также не является вполне строгой.

В связи с невозможностью экспериментального определения рН как величины, обладающей в соответствии с (IX.45) совершенно определенным физическим смыслом и невозможностью строгой теоретической интерпретации экспериментально измеренных величин рН, было принято компромиссное решение, основанное на применении стандартных растворов с фиксированным рН.

В СССР по ГОСТ 10170—62 принята шкала, основанная на воспроизводимых значениях рН пяти буферных растворов (0,05 М  $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 0,01 М  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и др.) в интервале температур от 0 до  $95^\circ\text{C}$  с шагом в  $5^\circ$ . Примерно такой же набор первичных стандартных растворов с фиксированным рН используется и в других странах — США, Великобритании, Японии и т. д. Принятые в разных странах рН стандартных растворов, как правило, совпадают в пределах 0,01 единицы рН.

Величину рН стандартных растворов устанавливают путем измерения ЭДС цепей без переноса, в которых диффузионный потенциал отсутствует. Чаще всего для этой цели используется цепь типа



ЭДС которой равна

$$E = E^0_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{\tilde{m}_{\text{H}^+} \tilde{m}_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}}. \quad (\text{IX.47})$$

Отсюда

$$\text{p} (\tilde{a}_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}) = \frac{E - E^0_{\text{Ag}/\text{AgCl}}}{2,303RT} + \lg \tilde{m}_{\text{Cl}^-}. \quad (\text{IX.48})$$

Все величины, входящие в правую часть уравнения (IX.48), определяются экспериментально, и, следовательно, произведение  $\tilde{a}_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}$  может быть рассчитано по этим данным. Экстраполируя вычисленные таким образом значения  $\text{p} (\tilde{a}_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-})$  на нулевую концентрацию хлорида, получают  $\text{p} (\tilde{a}_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-})^0$ , равную

$$p \left( \tilde{a}_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} \right)^0 = \text{pH} - \lg \gamma_{\text{Cl}^-} . \quad (\text{IX.49})$$

Значения pH, рассчитанные по уравнению (IX.49), будут содержать некоторую неопределенность, связанную с отсутствием строгих термодинамических методов определения коэффициентов активности отдельных ионов.

Оценку коэффициента активности хлорид-иона обычно делают по уравнению Дебая — Хюккеля или приравнивают среднему ионному коэффициенту активности HCl в водном растворе кислоты с такой же ионной силой, какую имеет буферный раствор. При небольшом значении ионной силы ( $I \leq 0,1$ ) оба эти подхода дают совпадающие до 0,01 единицы значения pH.

Пусть теперь  $\text{pH}_x$  и  $\text{pH}_{\text{ст}}$  — значения pH исследуемого и стандартного растворов, а  $E_x$  и  $E_{\text{ст}}$  — ЭДС элементов типа  $\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{HA}, \text{KCl} | \text{AgCl}, \text{Ag}$  с исследуемым и стандартным растворами:

$$E_x = E^0 + \frac{2,303RT}{F} \text{pH}_x - \frac{RT}{F} \ln \tilde{a}_{\text{Cl}^-} + E_{\text{д}(x)}; \quad (\text{IX.50})$$

$$E_{\text{ст}} = E^0 + \frac{2,303RT}{F} \text{pH}_{\text{ст}} - \frac{RT}{F} \ln \tilde{a}_{\text{Cl}^-} + E_{\text{д}(\text{ст})} . \quad (\text{IX.51})$$

При вычитании (IX.51) из (IX.50) получаем

$$\text{pH}_x = \text{pH}_{\text{ст}} + \frac{[E_x - E_{\text{ст}} + E_{\text{д}(\text{ст})} - E_{\text{д}(x)}] F}{2,303RT} . \quad (\text{IX.52})$$

Для экспериментального определения pH используются различные индикаторные электроды — водородный, хингидронный, сурьмяный, стеклянный и др. В последнее время наибольшее практическое применение нашел стеклянный электрод, который можно использовать в широком интервале pH и в присутствии окислителей.

## ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНОВ

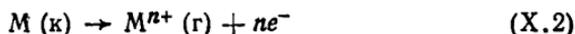
Стандартные термодинамические свойства ионов, как и любых индивидуальных веществ, связаны соотношением

$$\Delta_f G_T^0 = \Delta_f H_T^0 - T \Delta_f S_T^0 \quad (\text{X.1})$$

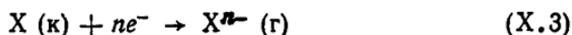
и, следовательно, для термодинамической характеристики (X.1) иона достаточно определить два свойства из трех, входящих в уравнение (X.1). Однако возможность в ряде случаев независимого экспериментального определения каждого из этих свойств является очень ценной, так как позволяет контролировать достоверность получаемых величин, выбирать наиболее надежные и проводить их взаимосогласование на основе уравнения (X.1).

### 1. ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ИОНОВ

Стандартная энтальпия образования одноатомного газообразного иона равна изменению энтальпии в процессах типа:



или



при стандартных условиях. Символами  $M(\text{к})$  и  $X(\text{к})$  обозначены элементы в их стандартных состояниях.

В зависимости от температуры и индивидуальных свойств элемента его агрегатным состоянием может быть кристалл, жидкость или газ, поэтому в уравнениях (X.2) и (X.3) вместо  $M(\text{к})$  и  $X(\text{к})$  могут быть, например,  $M(\text{ж})$  и  $X(\text{г})$ .

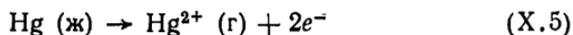
Хотя температура не является фиксируемым параметром при выборе стандартного состояния, все же широкое распространение справочников, в которых термодинамические свойства веществ в большинстве случаев относятся к  $T=298,15 \text{ К}$ , сделало эту температуру своего рода стандартизированной величиной.

Стандартная энтальпия образования при  $298,15 \text{ К}$ ,

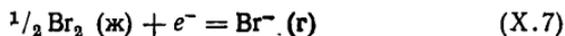
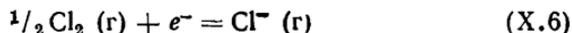
например, иона  $\text{Na}^+$  равна изменению энтальпии в процессе



Для образования иона  $\text{Hg}^{2+}$  исходным стандартным состоянием элемента будет уже жидкая ртуть:



Аналогично для анионов



Изменение энтальпии в процессе (X.4) представляет сумму энтальпии сублимации твердого металла  $\Delta_{\text{sub}}H^0(\text{Na, к, 298,15 К})$  с образованием газообразных атомов  $\text{Na}$  и энтальпии ионизации этих атомов  $\Delta_i H^0(\text{Na, г, 298,15 К})$ :

$$\Delta_f H(\text{Na}^+, \text{г, 298,15К}) = \Delta_{\text{sub}}H^0(\text{Na, к, 298,15К}) + \Delta_i H^0(\text{Na, г, 298,15К}). \quad (\text{X.8})$$

В случае галогенидов и аналогичных по составу веществ в уравнение типа (X.8) будет входить также энтальпия диссоциации молекул  $\text{X}_2$  и, например, энтальпия образования  $\text{Br}^-$ -иона будет равна:

$$\Delta_f H^0(\text{Br}^-, \text{г, 298,15К}) = \frac{1}{2} \Delta_{\text{vap}}H^0(\text{Br}_2, \text{ж, 298,15К}) + \frac{1}{2} \Delta_{\text{dis}}H^0(\text{Br}_2, \text{г, 298,15К}) + \Delta_e H^0(\text{Br, г, 298,15К}), \quad (\text{X.9})$$

где  $\Delta_{\text{vap}}H^0(\text{Br}_2, \text{ж, 298,15 К})$  — энтальпия испарения жидкого  $\text{Br}_2$ ;  $\Delta_{\text{dis}}H^0(\text{Br}_2, \text{г, 298,15 К})$  — энтальпия диссоциации газообразного  $\text{Br}_2$  на атомы;  $\Delta_e H^0(\text{Br, г, 298,15 К})$  — электронное сродство газообразного атома  $\text{Br}$  (изменение энтальпии при присоединении электрона к атому брома).

В различного рода справочных изданиях энтальпии сублимации, диссоциации, ионизации и электронное сродство обычно относят к температуре 0 К. Пересчет этих величин на другую температуру, например на 298,15 К, производится по формуле

$$\Delta H^0(298,15\text{К}) = \Delta H^0(0\text{К}) + \Delta [H^0(298,15\text{К}) - H^0(0\text{К})], \quad (\text{X.10})$$

где величина  $[H^0(298,15\text{К}) - H^0(0\text{К})]$ , равная увеличению энтальпии вещества при переходе от 0 К к 298,15 К, определяется формулой (II.3).

С учетом (X.10) уравнение (X.8) принимает вид

$$\Delta_f H^0(\text{Na}^+, \text{г}, 298,15\text{К}) = \Delta_{\text{sub}} H^0(\text{Na}, \text{к}, 0\text{К}) + \Delta_i H^0(\text{Na}, \text{г}, 0\text{К}) + \\ + [H^0(298,15\text{К}) - H^0(0\text{К})] \text{Na}^+, \text{г} + [H^0(298,15\text{К}) - \\ - H^0(0\text{К})] e^-, \text{г} - [H^0(298,15\text{К}) - H^0(0\text{К})] \text{Na}, \text{к}. \quad (\text{X.11})$$

Подставляя в (X.11) численные значения, получаем стандартную энтальпию образования газообразного иона  $\text{Na}^+$ :

$$\Delta_f H^0(\text{Na}^+, \text{г}, 298,15\text{К}) = (108,66 \pm 0,42) + (495,87 \pm 0,01) + \\ + (6,197 \pm 0,004) + (6,197 \pm 0,004) - (6,410 \pm 0,08) = \\ = 610,51 \pm 0,42 \text{ кДж/моль}.$$

Стандартная энтальпия образования газообразного  $\text{Br}^-$ -иона находится прямой подстановкой численных данных в (X.9):

$$\Delta_f H^0(\text{Br}^-, \text{г}, 298,15\text{К}) = (15,4336 \pm 0,04) + (96,3847 \pm 0,13) + \\ + (-330,70 \pm 0,21) = -218,86 \pm 0,25 \text{ кДж/моль}.$$

Энтальпии образования некоторых одноатомных ионов при 298,15 К приводятся ниже.

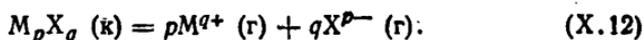
Ион	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$
$\Delta_f H^0(298,15\text{К}), \text{ кДж/моль}$	687,26	610,53	514,46	491,24	460,03

*Продолжение*

Ион	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$
$\Delta_f H^0(298,15\text{К}), \text{ кДж/моль}$	-259,70	-233,63	-218,87	-195,02

Определение энтальпий образования многоатомных ионов значительно сложнее в связи с ограниченностью возможностей экспериментального исследования соответствующих процессов. Расчет часто делается по энергии кристаллической решетки, которая может быть рассчитана независимым путем по какой-либо энергетической модели.

Энергией решетки кристаллического соединения  $M_pX_q$  называют изменение энтальпии при стандартных условиях в процессе



Откуда

$$\Delta_f H^0 (X^{p-}, г, 298, 15К) = 1/q [U_{M_pX_q} (к) + \Delta_f H^0 (M_pX_q, к, 298, 15К) - p\Delta_f H^0 (M^{q+}, г, 298, 15К)], \quad (X.13)$$

где  $U_{M_pX_q}$  — энергия кристаллической решетки.

Для расчета  $U_{M_pX_q}$  ионных кристаллов широко используется уравнение Капустинского — Яцимирского:

$$U_{M_pX_q} = 120,16 \frac{\sum n \cdot z_1 z_2}{r_1 + r_2} \left[ 1 - \frac{0,0345}{r_1 + r_2} + 0,087 (r_1 + r_2) \right], \quad (X.14)$$

где  $\sum n$  — число ионов, образующих молекулу соли ( $\sum n = p + q$  для  $M_pX_q$ );  $z_1, z_2$  — заряды ионов;  $r_1, r_2$  — их радиусы, нм.

Несимметричные ионы характеризуются так называемым термохимическим радиусом, который, по Капустинскому, изоэнергетически замещает данный ион в кристаллической решетке. Термохимические радиусы ионов могут быть рассчитаны, например, методом разностей, предложенным Яцимирским.

Запишем уравнение (X.13) для двух солей одинакового состава с общим анионом, энтальпию образования которого требуется рассчитать, например, для  $NaNO_3$  и  $KNO_3$ , и приравняем правые части этих уравнений:

$$U_{NaNO_3} - U_{KNO_3} = \Delta_f H^0 (Na^+, г, 298, 15К) - \Delta_f H^0 (K^+, г, 298, 15К) - \Delta_f H^0 (NaNO_3, к, 298, 15К) + \Delta_f H^0 (KNO_3, к, 298, 15К). \quad (X.15)$$

Правая часть уравнения (X.15) рассчитывается по экспериментальным данным. Подставляем в (X.15) уравнение (X.14) и при известных  $r_{Na^+}$  и  $r_{K^+}$  вычисляем  $r_{NO_3^-}$ . Термохимические радиусы некоторых анионов приводятся ниже, там же указаны энтальпии образования.

Ион	ОН <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
<i>r</i> , нм	0,140	0,182	0,189	0,236
Δ <sub>f</sub> H <sup>0</sup> (298,15K), кДж/моль	-150,6±4,2	71,5	-326±4	-335±4

Уравнение (X.13) в сочетании с (X.14) может быть использовано для нахождения энтальпий образования кристаллических соединений, если энтальпии образования газообразных ионов будут известны.

## 2. ЭНТРОПИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ИОНОВ

Энтропия многоатомного газообразного иона или молекулы складывается из энтропий поступательного, вращательного и колебательного движений, а также электронной составляющей энтропии:

$$S_{MLn}^0 = S_{пост}^0 + S_{вр}^0 + S_{кол}^0 + S_{эл}^0. \quad (X.16)$$

Взаимное влияние отдельных компонентов энтропии оказывается незначительным. Энтропию газообразных одноатомных частиц рассчитывают по уравнению статистической термодинамики:

$$S_{одн}^0 = 5/2 R \ln \tilde{T} - R \ln \tilde{p} + 3/2 R \ln A_r - 9,678 + \\ + R \ln \rho_0 + R \ln \alpha, \quad (X.17)$$

где  $\rho_0$  — статистический вес основного электронного уровня;  $R \ln \alpha$  — энтропия ядерного спина;  $A_r$  — атомная масса.

При расчетах химических равновесий в области средних и высоких температур, по крайней мере при температурах выше 273,15 К, энтропия ядерного спина может не учитываться. Энтропия, вычисленная без учета энтропии ядерного спина и некоторых других факторов, получила название практической энтропии:

$$S_{одн}^0 = 5/2 R \ln \tilde{T} - R \ln \tilde{p} + 3/2 R \ln A_r - 9,678 + R \ln \rho_0. \quad (X.18)$$

После подстановки в уравнение (X.18) численных значений постоянных величин окончательно получаем для 298,15 К и давления, равному стандартному, так что  $\tilde{p} = 1$ :

$$S_{\text{одн}}^0 = 28,719 \lg A_r + 19,144 \lg \rho_0 + 108,79. \quad (\text{X.19})$$

Статистический вес основного электронного уровня  $\rho_0$  связан с квантовым числом полного момента количества движения  $J$ :

$$\rho_0 = 2J + 1. \quad (\text{X.20})$$

В свою очередь

$$J = L \pm S, \quad (\text{X.21})$$

где  $L$  — квантовое число орбитального момента количества движения атома или иона;  $S$  — квантовое число полного спинового момента.

Если подоболочка заполнена электронами более чем наполовину, квантовое число полного момента количества движения равно

$$J = L + S, \quad (\text{X.22})$$

а если меньше, чем наполовину, то

$$J = L - S. \quad (\text{X.23})$$

Квантовое число орбитального момента (или терм)  $L$  определяет абсолютное значение вектора орбитального момента атома

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)} \frac{h}{2\pi}.$$

Вектор орбитального момента является суммой орбитальных моментов количества движения отдельных электронов:

$$\vec{L} = \sum \vec{l}_i. \quad (\text{X.24})$$

Вектор суммарного спина атома  $S$  представляет векторную сумму спинов отдельных электронов  $s$ :

$$\vec{S} = \sum \vec{s} \quad (\text{X.25})$$

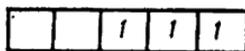
и абсолютная величина вектора равна

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} \frac{h}{2\pi}.$$

У замкнутых электронных оболочек векторы  $L$ ,  $S$  и  $J$  равны нулю. Это существенно упрощает суммирование (X.24) и (X.25). Терм основного состояния  $L$ , необходи-

мый для расчета по (X.20), определяют в соответствии с правилами Хунда: 1) основное, т. е. низшее энергетическое состояние, имеет наибольшее значение суммарного спина; 2) среди термов с максимальным спином низшим является тот, у которого наибольшее значение  $L$ .

Рассчитаем в качестве примера электронную энтропию иона  $\text{Cr}^{3+}$ , имеющего электронную конфигурацию  $(\text{Ar})3d^3$ . Вклад замкнутой оболочки (Ar) в суммарный орбитальный момент и суммарный спин равен нулю, поэтому будем находить основной терм конфигурации  $d^3$ . В соответствии с первым правилом Хунда оставляем все электроны неспаренными и получаем суммарный спин равным  $3/2$ . В соответствии со вторым правилом размещаем электроны так, чтобы значение  $L$  было максимальным ( $m_l$  — магнитное квантовое число;  $m_l = -2; -1; 0; 1; 2$ ):



По мнемоническому правилу Грегори  $L = \sum m_l = 1 + 2 = 3$ . Легко убедиться, что при любом другом размещении электронов  $L$  будет меньше, чем 3. Оболочка  $d$  у  $\text{Cr}^{3+}$ , как видно, заполнена меньше, чем наполовину, поэтому в соответствии с (X.23)

$$J = L - S = 3 - 3/2 = 3/2.$$

Далее, по (X.20)

$$p_0 = 2J + 1 = 2 \cdot 3/2 + 1 = 4.$$

И, наконец, вычисляем электронную энтропию иона  $\text{Cr}^{3+}$

$$S_{\text{эл}}^0 = 19,144 \lg p_0 = 19,144 \lg 4 = 11,53 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Расчеты показывают, что максимальную величину электронной энтропии в случае, например,  $p$ -электронов имеет ион с конфигурацией  $p^4$  13,385 Дж/(моль·К), в случае  $d$ -электронов — ион с конфигурацией  $d^7$  19,144 Дж/(моль·К) и т. д. В табл. 20 приведены энтропии некоторых одноатомных ионов при 298,15 К, рассчитанные по уравнению (X.19).

Вращательная и колебательная энтропии многоатомных ионов рассчитываются методом статистической термодинамики с использованием суммы по состояниям. Поступательная энтропия вычисляется так же, как и в случае одноатомных ионов.

Вращательная составляющая энтропии нелинейных многоатомных ионов при стандартных условиях может быть рассчитана по соотношению

Стандартные энтропии газообразных одноатомных ионов при 298,15 К

Ион	$S^{\circ}_{\text{лост}}$ , Дж/(моль·К)	Электронная конфигурация иона	L	I	$\rho_0$	$S^{\circ}_{\text{эл}}$ , Дж/(моль·К)	$S^{\circ}_{\text{эл}}$ , Дж/(моль·К)
Ag <sup>+</sup>	167,2	(Kr) 4d <sup>10</sup>	1S <sub>0</sub>	0	1	0	167,2
Al <sup>3+</sup>	149,9	(Ne)	1S <sub>0</sub>	0	1	0	149,9
Bi <sup>3+</sup>	175,4	(Kr) 4d <sup>10</sup> 4f <sup>14</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	1S <sub>0</sub>	0	1	0	175,4
Br <sup>-</sup>	163,4	(Kr)	1S <sub>0</sub>	0	1	0	163,4
Ca <sup>2+</sup>	154,8	(Ar)	1S <sub>0</sub>	0	1	0	154,8
Cd <sup>2+</sup>	167,7	(Kr) 4d <sup>10</sup>	1S <sub>0</sub>	0	1	0	167,7
Cl <sup>-</sup>	153,3	(Ar)	1S <sub>0</sub>	0	1	0	153,3
Co <sup>2+</sup>	159,6	(Ar) 3d <sup>7</sup>	4F <sub>7/2</sub>	9/2	10	19,14	178,7
Co <sup>3+</sup>	159,6	(Ar) 3d <sup>6</sup>	5D <sub>4</sub>	4	9	18,26	177,9
Cr <sup>3+</sup>	158,1	(Ar) 3d <sup>3</sup>	4F <sub>3/2</sub>	3/2	4	11,52	169,6
Cu <sup>2+</sup>	160,6	(Ar) 3d <sup>9</sup>	2D <sub>5/2</sub>	5/2	6	14,89	175,7
F <sup>-</sup>	145,5	(Ne)	1S <sub>0</sub>	0	1	0	145,5
Fe <sup>2+</sup>	159,0	(Ar) 3d <sup>6</sup>	6S <sub>5/2</sub>	5/2	6	14,89	173,9
Hf <sup>4+</sup>	173,5	(Kr) 4d <sup>10</sup> 4f <sup>14</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	1S <sub>0</sub>	0	1	0	173,5
Hg <sup>2+</sup>	174,9	(Kr) 4d <sup>10</sup> 4f <sup>14</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup>	1S <sub>0</sub>	0	1	0	174,9
K <sup>+</sup>	154,9	(Ar)	1S <sub>0</sub>	0	1	0	154,9
La <sup>3+</sup>	170,3	(Xe)	1S <sub>0</sub>	0	1	0	170,3
Mn <sup>2+</sup>	158,7	(Ar) 3d <sup>5</sup>	6D <sub>5/2</sub>	5/2	6	14,89	173,6
Na <sup>+</sup>	147,9	(Ne)	1S <sub>0</sub>	0	1	0	147,9
Ni <sup>2+</sup>	159,6	(Ar) 3d <sup>8</sup>	3F <sub>4</sub>	4	9	18,26	177,9
Pb <sup>2+</sup>	175,3	(Kr) 4d <sup>10</sup> 4f <sup>14</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	1S <sub>0</sub>	0	1	0	175,3
Sn <sup>2+</sup>	168,4	(Kr) 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	1S <sub>0</sub>	0	1	0	168,4
Sn <sup>4+</sup>	168,4	(Kr) 4d <sup>10</sup>	1S <sub>0</sub>	0	1	0	168,4
Zn <sup>2+</sup>	160,9	(Ar) 3d <sup>10</sup>	1S <sub>0</sub>	0	1	0	160,9
Zr <sup>4+</sup>	165,1	(Kr)	1S <sub>0</sub>	0	1	0	165,1

$$S_{\text{вз}}^0 = 19,144 (1/2 \lg I_A I_B I_C - \lg \sigma) + 28,716 \lg \tilde{T} + 1119,39, \quad (\text{X.26})$$

где  $I_A I_B I_C$  — произведение моментов инерции;  $\sigma$  — число симметрии.

Для двухатомных и линейных многоатомных ионов и молекул уравнение (X.26) принимает вид

$$S_{\text{вз}}^0 = 19,144 (\lg I - \lg \sigma) + 19,144 \lg \tilde{T} + 743,37. \quad (\text{X.27})$$

Колебательная составляющая энтропии вычисляется по уравнению

$$S_{\text{кол}}^0 = R \sum \left[ \frac{h\nu/kT}{e^{h\nu/kT} - 1} - \ln (1 - e^{h\nu/kT}) \right], \quad (\text{X.28})$$

где  $\nu$  — частота колебаний.

Таблица 21

Стандартные энтропии газообразных многоатомных ионов и молекул при 298,15 К [в Дж/(моль·К)]

Частица	$S_{\text{пост}}^0$	$S_{\text{вз}}^0$	$S_{\text{кол}}^0$	$S_{\text{ML}_n}^0$
AgCl	170,71	70,7	5,0	246,4
BaF <sup>+</sup>	171,80	66,1	2,9	240,8
BeF <sup>+</sup>	150,37	49,8	0,0	200,2
BiCl <sup>2+</sup>	178,66	72,4	5,9	257,0
BiBr <sup>2+</sup>	179,45	78,2	8,8	266,5
CdCl <sup>+</sup>	171,08	69,5	5,4	246,0
CdI <sup>+</sup>	177,11	78,7	10,0	265,8
HgCl <sup>+</sup>	176,94	70,7	5,9	253,5
HgBr <sup>+</sup>	179,12	77,4	9,6	266,1
HgI <sup>+</sup>	181,04	81,2	12,6	274,8
SnCl <sup>3+</sup>	171,63	70,3	5,0	246,9
ZnCl <sup>+</sup>	166,31	66,9	4,2	237,4
CdCl <sub>2</sub>	173,76	71,5	41,8	287,1
CdBr <sub>2</sub>	178,70	79,9	58,6	317,2
CdI <sub>2</sub>	182,42	84,9	62,8	330,1
HgCl <sub>2</sub>	178,66	72,4	43,1	294,2
HgBr <sub>2</sub>	181,38	80,3	57,7	319,4
HgI <sub>2</sub>	185,10	84,9	65,7	335,7
ZnBr <sub>2</sub>	176,36	78,7	50,2	305,3
ZnCl <sub>2</sub>	170,08	70,3	37,7	278,1
ZnI <sub>2</sub>	180,71	83,7	58,6	323,0
CdBr <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	184,47	116,3	132,2	433,0
ZnBr <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	183,01	114,6	120,5	418,1
CdI <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	188,95	123,4	157,7	470,1
ZnI <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	187,99	122,2	141,4	451,6

Суммирование для многоатомных нелинейных молекул распространяется на  $(3n-6)$  колебаний, для линейных на  $(3n-5)$ , если  $n$  — число атомов в молекуле. Расчет облегчается наличием таблиц, в которых приводятся колебательные энтропии, приходящиеся на одну колебательную степень свободы в зависимости от  $h\nu/kT$ . В табл. 21 приводятся энтропии некоторых частиц, вычисленные по указанным формулам. Суммарная погрешность, определяемая неточностью экспериментальных и оценочных величин, может достигать  $\pm 2,0$  Дж/(моль·К) для двухатомных частиц и  $\pm 6$  Дж/(моль·К) для более сложных комплексов.

Уравнения (X.18) и (X.26) показывают, что поступательная и вращательная составляющие энтропии связаны с температурой уравнениями типа

$$S_{\text{пост., вращ}} = B + \gamma \ln \tilde{T}, \quad (\text{X.29})$$

в которых  $B$  и  $\gamma$  вычисляются теоретически на основании данных о структуре частицы.

В этой связи привлекает внимание вопрос о существовании более простой, чем (X.28), зависимости колебательной энтропии от температуры.

На рис. 12 представлена зависимость  $S_{\text{кол}}$ , рассчитанной по частотам колебаний, как функция логарифма абсолютной температуры. Как видно, в сравнительно широкой температурной области эта зависимость близка к линейной, и угловой коэффициент прямых, относящихся к частицам однотипного состава, примерно одинаков. Такая же линейная зависимость установлена для колебательной энтропии соединений состава  $ML_5$ ,  $ML_6$  и др. Это позволяет выразить колебательную составляющую энтропии как функцию температуры эмпирическим уравнением

$$S_{\text{кол}} = A + \alpha \lg \tilde{T}, \quad (\text{X.30})$$

где  $A$  и  $\alpha$  — эмпирические постоянные.

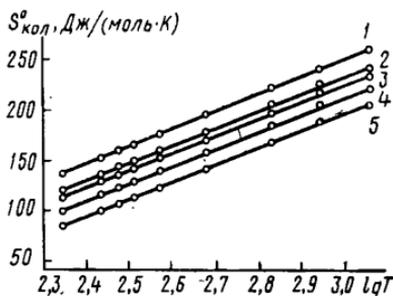


Рис. 12. Зависимость колебательной составляющей энтропии газобразных частиц  $ML_4^{z-2}$  от температуры:

1 —  $CdI_4^{2-}$ ; 2 —  $InI_4^{2-}$ ; 3 —  $CdBr_4^{2-}$ ;  
4 —  $ZnBr_4^{2-}$ ; 5 —  $GaBr_4^-$

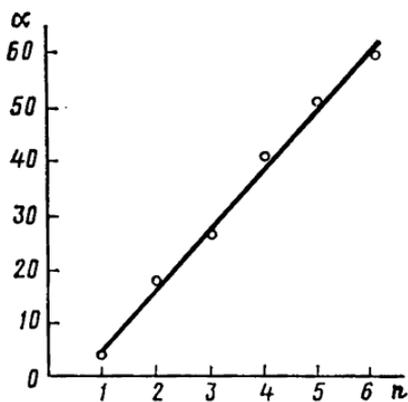


Рис. 13. Зависимость коэффициента  $\alpha$  от числа присоединенных галогенид-ионов ( $n$ )

присоединенных ионов галогена представлена на рис. 13. Она вполне удовлетворительно описывается уравнением прямой:

$$\alpha = 46,9n - 25,9, \quad (\text{X.31})$$

где  $n$  — число ионов галогенида в соединении  $ML_n$ .

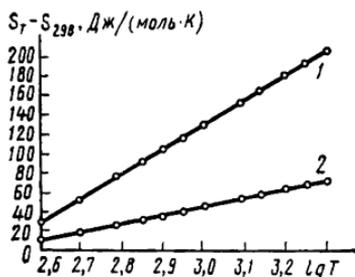


Рис. 14. Зависимость энтропии газообразных частиц от температуры:

1 —  $TiCl_4$ ; 2 —  $SnS$

В пределах группы однотипных соединений константа  $A$  колеблется в сравнительно нешироких пределах. Значение коэффициента  $\alpha$  закономерно меняется с изменением состава частиц: для двухатомных частиц  $\alpha = 17,15$ , для линейных трехатомных  $ML_2$   $\alpha = 74,06$ , для четырехатомных  $ML_3$   $\alpha = 110,0$ , для тетраэдрических  $ML_4$   $\alpha = 170,7$ , для частиц типа  $ML_5$   $\alpha = 210,9$  и для  $ML_6$   $\alpha = 251,0$ . Зависимость коэффициента  $\alpha$  от числа

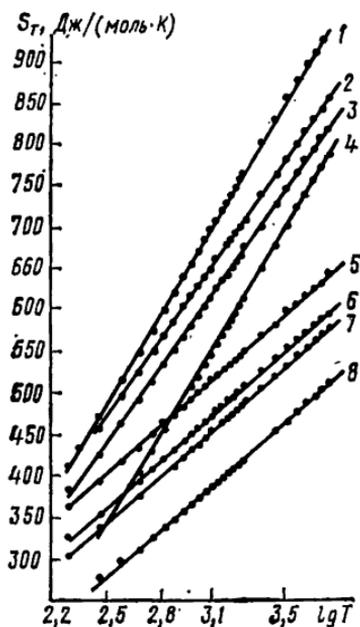


Рис. 15. Зависимость энтропии газообразных частиц от температуры:

1 —  $WBr_6$ ; 2 —  $WBr_5$ ; 3 —  $WCl_6$ ; 4 —  $WF_6$ ; 5 —  $ZrI_6$ ; 6 —  $TlBr_3$ ; 7 —  $ZrCl_4$ ; 8 —  $SiF_4$

При сочетании уравнений (X.30) и (X.31) получаем

$$S_{\text{кол}} = A + (46,9n - 25,9) \lg \tilde{T}. \quad (\text{X.32})$$

Уравнение (X.32) может применяться при расчете температурной зависимости колебательной составляющей энтропии тех частиц, для которых отсутствуют экспериментальные данные.

На основании уравнений (X.29) и (X.30) можно предполагать, что энтропия газообразных соединений будет связана линейным соотношением с логарифмом абсолютной температуры. Ожидаемая линейная зависимость, как показывает график на рис. 14 и 15, полностью оправдывается.

Энтропия газообразного атома или соединения может быть также рассчитана из экспериментальных измерений теплоемкости вещества. Результаты калориметрического определения и расчета методом статистической термодинамики обычно совпадают.

Изобарный потенциал (энергию Гиббса) образования газообразного иона можно рассчитать по уравнению (X.1) при известных  $\Delta_f H^0 (T)$  и  $\Delta_f S^0 (T)$ .

### 3. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГАЗООБРАЗНЫХ ИОНОВ

Теплоемкость может быть определена путем прямых экспериментальных измерений или рассчитана методом статистической термодинамики:

$$C_p = C_{p(0)} + \sum R \frac{(h\nu/kT)^2 e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} + C_{\text{эл}}. \quad (\text{X.33})$$

Здесь  $C_{p(0)}$  включает вклад в теплоемкость за счет поступательной и вращательной степеней свободы и  $R$  для перехода от  $C_v$  к  $C_p$ :

$$C_{p(0)} = C_{V(\text{пост})} + C_{V(\text{вр})} + R. \quad (\text{X.34})$$

Для линейных молекул  $C_{p(0)} = 7/2 R = 29,09$  Дж/(моль·К), для нелинейных  $C_{p(0)} = 4 R = 33,25$  Дж/(моль·К). У одноатомных частиц  $C_{p(0)} = 5/2 R = 20,78$  Дж/(моль·К).

Влияние температуры на теплоемкость в основном сказывается на колебательной составляющей, выражаемой вторым слагаемым правой части уравнения (X.33). Электронная составляющая теплоемкости ( $C_{\text{эл}}$ ) у многих соединений близка к нулю в широком интервале темпе-

ратур. Рассчитанная по уравнению (X.33) теплоемкость некоторых соединений приведена в табл. 22.

Таблица 22

Теплоемкость газообразных соединений  $C_p$  [в Дж/(моль·К)]

Соединение	223 К	298 К	373 К	673 К	1073 К
AgCl	34,706	35,740	36,292	37,045	37,259
BeF <sup>+</sup>	29,255	29,790	30,623	33,761	35,669
BiCl <sup>2+</sup>	34,890	36,054	36,497	37,112	37,288
BiBr <sup>2+</sup>	36,254	36,736	36,970	37,267	37,359
CdCl <sup>+</sup>	34,861	35,849	36,363	37,070	37,267
CdI <sup>+</sup>	36,547	36,911	37,087	37,309	37,367
HgCl <sup>+</sup>	35,326	36,158	36,585	37,146	37,305
HgBr <sup>+</sup>	36,485	36,874	37,066	37,300	37,367
HgI <sup>+</sup>	36,966	37,158	37,242	37,359	37,380
SnCl <sup>3+</sup>	34,602	35,664	36,238	37,000	37,250
CdCl <sub>2</sub>	55,647	58,141	59,509	61,392	61,940
CdBr <sub>2</sub>	58,823	60,241	60,940	61,877	62,145
HgBr <sub>2</sub>	58,894	60,291	60,986	61,890	62,152
HgCl <sub>2</sub>	55,647	58,149	59,509	61,392	61,948
HgI <sub>2</sub>	60,179	61,074	61,505	62,074	62,266
ZnBr <sub>2</sub>	57,325	59,220	60,229	61,630	62,270
CdBr <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	104,13	105,83	106,60	107,56	107,83
ZnBr <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	103,00	105,13	106,17	107,42	107,81
CdI <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	105,73	106,71	107,15	107,78	107,91
ZnI <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	104,86	106,24	106,86	107,66	107,86
BiCl <sub>3</sub>	77,07	79,54	80,79	82,38	82,84
BiBr <sub>3</sub>	79,79	81,17	81,88	82,72	82,97
LaI <sub>3</sub>	79,20	80,84	81,63	82,63	82,93
SbCl <sub>5</sub>	114,14	121,42	125,31	130,50	132,05
UF <sub>6</sub>	116,57	129,79	137,65	150,67	154,93
WF <sub>6</sub>	103,26	119,00	129,54	146,65	153,60

Математическая обработка данных, полученных по формуле (X.33), показала, что теплоемкость многих газообразных соединений может быть выражена уравнением типа

$$C_p = a + b/T^m, \quad (\text{X.35})$$

где  $m$  зависит от числа атомов в соединении.

Зависимость теплоемкости двухатомных соединений от температуры выражается уравнением

$$C_p (\text{ML}) = a_1 - b_1/T^{3/2}. \quad (\text{X.36})$$

В случае соединений  $ML_2$ ,  $ML_3$ ,  $ML_4$ ,  $ML_5$  и  $ML_6$  (рис. 16) уравнение (X.35) имеет вид

$$C_p = a - b/T^2. \quad (X.37)$$

Точки на рис. 16 вполне удовлетворительно укладываются на прямые. Интересно отметить, что параметр  $a$  у каждой группы однотипных соединений остается прак-

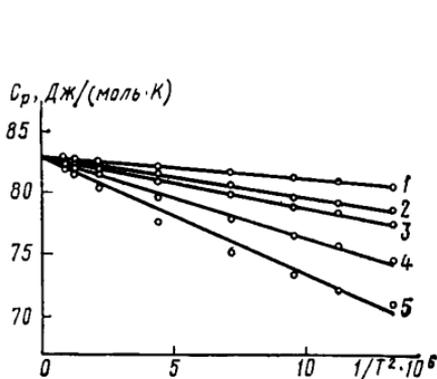


Рис. 16. Температурная зависимость  $C_p$  газообразных соединений  $ML_3$ :  
1 —  $LaF_3$ ; 2 —  $AsBr_3$ ; 3 —  $ScI_3$ ; 4 —  $LaCl_3$ ; 5 —  $SnCl_3$

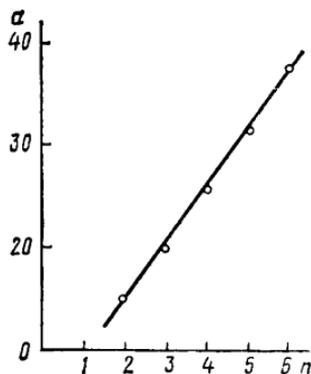


Рис. 17. Зависимость коэффициента  $a$  от числа атомов галогена  $n$  в молекуле  $ML_n$

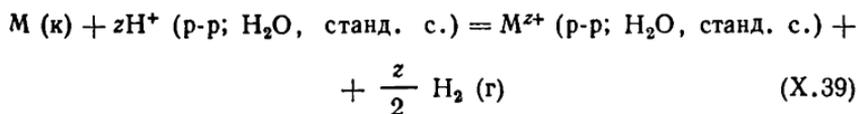
тически одинаковым:  $a_{ML} = 37,53$ ;  $a_{ML_2} = 62,22$ ;  $a_{ML_3} = 83,05$ ;  $a_{ML_4} = 107,95$ ;  $a_{ML_5} = 132,4$ ;  $a_{ML_6} = 157,3$ . Сопоставление этих величин показало, что параметр  $a$  линейно зависит от числа атомов галогенида в молекуле  $n$ :

$$a = 13,31 + 23,85n. \quad (X.38)$$

Справедливость уравнения (X.38) иллюстрируется графиком на рис. 17. Точки в координатах  $a-n$  вполне удовлетворительно укладываются на прямую. Соотношения (X.36)—(X.38) во многих случаях облегчают оценку теплоемкости экспериментально неизученных соединений.

#### 4. СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНА В РАСТВОРЕ

Стандартной энтальпией образования иона в водном растворе называют изменение этого свойства в процессах типа



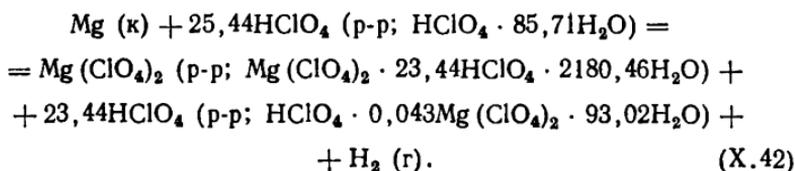
Изменение энтальпии в этом процессе при 298,15 К и  $1,01325 \cdot 10^5$  Па равно:

$$\Delta_r H^0_{(\text{X.39})}(298,15\text{К}) = \Delta_f H^0(M^{z+}, p-p; H_2O; \text{станд. с.}, 298,15\text{К}) + \frac{z}{2} \Delta_f H^0(H_2, \text{г}, 298,15\text{К}) - \Delta_f H^0(M, \kappa, 298,15\text{К}) - z\Delta_f H^0(H^+, p-p; H_2O, \text{станд. с.}, 298,15\text{К}). \quad (\text{X.40})$$

Так как стандартная энтальпия образования элементов в принятой системе отсчета равна нулю, т. е.  $\Delta_f H^0(H_2, \text{г}, 298,15\text{К}) = 0$  и  $\Delta_f H^0(M, \kappa, 298,15\text{К}) = 0$ , а энтальпия образования иона водорода в стандартном растворе также принимается равной нулю [ $\Delta_f H^0(H^+, p-p; H_2O, \text{станд. с.}, 298,15\text{К}) = 0$ ], то (X.40) превращается в

$$\Delta_r H^0_{(\text{X.39})}(298,15\text{К}) = \Delta_f H^0(M^{z+}, p-p; H_2O, \text{станд. с.}, 298,15\text{К}). \quad (\text{X.41})$$

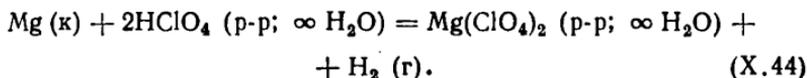
При практическом определении энтальпий образования ионов наряду с использованием реакции растворения металла в кислоте по схеме (X.39) применяются и многие другие реакции, такие, как, например, взаимодействие металла с кислотой в присутствии окислителя, растворение кристаллической соли и т. д. Одним из примеров прямого калориметрического исследования реакции типа (X.39) является определение энтальпии образования иона  $Mg^{2+}$ . С этой целью были определены тепловой эффект растворения металлического магния в водном растворе хлорной кислоты при 298,15 К и теплоты разведения участников реакции. Процесс растворения протекал по схеме



Тепловой эффект этой реакции экспериментально был найден равным  $\Delta_r H_{(\text{X.42})} = -466,976 \pm 0,20$  кДж/моль. По закону Гесса из уравнения (X.42) следует

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{(X.42)}(298, 15\text{K}) = \Delta_f H^0 [\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2, \text{p-p}; \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \times \\ \times 23,44\text{HClO}_4 \cdot 2180,46\text{H}_2\text{O}, 298, 15 \text{ K}] + 23,44\Delta_f H^0 (\text{HClO}_4, \text{p-p}; \\ \text{HClO}_4 \cdot 0,043\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 93,02\text{H}_2\text{O}, 298, 15\text{K}) - \\ - 25,44\Delta_f H^0 (\text{HClO}_4, \text{p-p}; \text{HClO}_4 \cdot 85,71\text{H}_2\text{O}, 298, 15\text{K}). \quad (X.43) \end{aligned}$$

Если бы этот процесс протекал в стандартном гипотетическом или бесконечно разбавленном растворе, то вместо (X.42) следовало бы записать



Уравнение (X.44) записано несколько упрощенно, так как процесс протекает в условиях бесконечного разведения и, очевидно, состояние p-p;  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \times 23,44 \text{HClO}_4, \infty \text{H}_2\text{O}$  не отличается от состояния p-p;  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2, \infty \text{H}_2\text{O}$ , а p-p;  $\text{HClO}_4 \cdot 0,043 \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2, \infty \text{H}_2\text{O}$  от p-p;  $\text{HClO}_4, \infty \text{H}_2\text{O}$ . На основании уравнения (X.44) имеем

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{(X.44)}(298, 15\text{K}) = \Delta_f H^0 (\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298, 15\text{K}) - \\ - 2\Delta_f H^0 (\text{HClO}_4, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298, 15\text{K}). \quad (X.45) \end{aligned}$$

При вычитании (X.45) из (X.43) получаем

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{(X.42)}(298, 15\text{K}) - \Delta H_{(X.44)}(298, 15\text{K}) = \Delta_f H^0 (\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2, \\ \text{p-p}; \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 23,44\text{HClO}_4 \cdot 2180,46\text{H}_2\text{O}, 298, 15\text{K}) - \\ - \Delta_f H^0 (\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298, 15\text{K}) + \\ + 23,44 [\Delta_f H^0 (\text{HClO}_4, \text{p-p}; \text{HClO}_4 \cdot 0,023\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 93,02\text{H}_2\text{O}, \\ 298, 15\text{K}) - \Delta_f H^0 (\text{HClO}_4, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298, 15\text{K})] - \\ - 25,44 [\Delta_f H^0 (\text{HClO}_4, \text{p-p}; \text{HClO}_4 \cdot 85,71\text{H}_2\text{O}, 298, 15\text{K}) - \\ - \Delta_f H^0 (\text{HClO}_4, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298, 15\text{K})]. \quad (X.46) \end{aligned}$$

Так как относительная парциальная молярная энтальпия воды в растворе  $\text{HClO}_4 \cdot 100 \text{H}_2\text{O}$  не отличается от нуля, то энтальпия разбавления полученного раствора перхлората магния в воде и в растворе кислоты этой концентрации будут совпадать и, следовательно:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0 (\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298, 15\text{K}) - \\ - \Delta_f H^0 (\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2, \text{p-p}; \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 23,44\text{HClO}_4 \cdot 2180,46\text{H}_2\text{O}, \\ 298, 15\text{K}) = \Delta_f H^0 (\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298, 15\text{K}) - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \Delta_f H^0 [\text{Mg}^{2+}(\text{ClO}_4)_2, \text{p-p}; 2180, 46\text{H}_2\text{O}, 298, 15\text{K}) = \\
 & \cdot = \Delta_{dil} H (\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, 298, 15\text{K})] = -1,088 \text{ кДж/моль.} \\
 & \hspace{15em} (\text{X.47})
 \end{aligned}$$

Выражения в квадратных скобках уравнения (X.46) представляют собой взятые с обратным знаком энтальпии разбавления растворов хлорной кислоты указанных концентраций до бесконечного разведения:

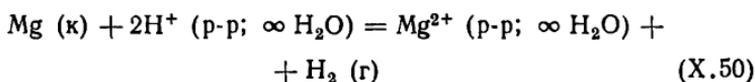
$$\begin{aligned}
 & \Delta_f H^0 (\text{HClO}_4, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298, 15\text{K}) - \Delta_f H^0 (\text{HClO}_4, \text{p-p}; \\
 & 85,71\text{H}_2\text{O}, 298, 15\text{K}) = \Delta_{dil} H (\text{HClO}_4 \cdot 85,71\text{H}_2\text{O}, 298, 15\text{K}) = \\
 & \hspace{10em} = -0,0126 \text{ кДж/моль;}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \Delta_f H^0 (\text{HClO}_4, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298, 15\text{K}) - \Delta_f H^0 (\text{HClO}_4, \text{p-p}; \\
 & 93,02\text{H}_2\text{O}, 298, 15\text{K}) = \Delta_{dil} H (\text{HClO}_4 \cdot 93,02\text{H}_2\text{O}, 298, 15\text{K}) = \\
 & \hspace{10em} = 0,0209 \text{ кДж/моль.} \hspace{10em} (\text{X.48})
 \end{aligned}$$

Подставляем (X.47) и (X.48) в уравнение (X.46):

$$\begin{aligned}
 & \Delta_r H_{(\text{X.42})} (298, 15\text{K}) = \Delta_r H_{(\text{X.42})} (298, 15\text{K}) + \Delta_{dil} H (\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2, \\
 & 298, 15\text{K}) + 23,44\Delta_{dil} H (\text{HClO}_4 \cdot 93,02\text{H}_2\text{O}, 298, 15\text{K}) - \\
 & - 25,44\Delta_{dil} H (\text{HClO}_4 \cdot 85,71\text{H}_2\text{O}, 298, 15\text{K}) = -466,976 - \\
 & \hspace{10em} - 1,088 + 23,44 \cdot 0,0209 - 25,44 (-0,0126) = \\
 & \hspace{10em} = -467,25 \text{ кДж/моль.} \hspace{10em} (\text{X.49})
 \end{aligned}$$

Перхлорат магния и хлорная кислота в водном растворе полностью диссоциированы, поэтому вместо р-р;  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2, \infty \text{H}_2\text{O}$  можно написать  $\text{Mg}^{2+}, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O} + 2\text{ClO}_4^-, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}$ , а вместо р-р;  $\text{HClO}_4, \infty \text{H}_2\text{O}$  будет р-р;  $\text{H}^+, \infty \text{H}_2\text{O} + \text{p-p}; \text{ClO}_4^-, \infty \text{H}_2\text{O}$ . Тогда уравнение (X.44) переходит в



Таким образом получаем стандартную энтальпию образования иона  $\text{Mg}^{2+}$  в водном растворе при 298,15 К:

$$\begin{aligned}
 & \Delta_r H_{(\text{X.44})} (298, 15\text{K}) = \Delta_r H_{(\text{X.50})} (298, 15\text{K}) = \Delta_f H^0 (\text{Mg}^{2+}, \text{p-p}; \\
 & \infty \text{H}_2\text{O}, 298, 15\text{K}) = \Delta_f H^0 (\text{Mg}^{2+}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298, 15\text{K}) = \\
 & \hspace{10em} = -467,25 \text{ кДж/моль.}
 \end{aligned}$$

Рассмотренный пересчет экспериментально измеренных тепловых эффектов к бесконечному разведению с

использованием теплот разбавления участников калориметрической реакции является не единственным и не универсальным способом получения величин, относящихся к бесконечно разбавленному или стандартному раствору. Ограничения на такой подход накладываются физико-химическими свойствами исследуемой системы такими, как склонность компонентов реакции к ассоциации, гидролизу, образованию осадков и т. д., что существенно затруднит интерпретацию теплот разбавления. Эти эффекты учитываются путем введения поправок в теплоты разбавления, основанных на изучении состава образующихся частиц и теплот соответствующих реакций.

Другой путь учета неидеальности электролитных растворов основан на применении теории Дебая — Хюккеля. В этом случае в раствор обычно вводится достаточная концентрация минеральной кислоты или другого реагента, чтобы подавить гидролиз и другие побочные процессы, а также обеспечить заданное значение ионной силы. Согласно определению (IV.29) молярная ( $n_2=1$ ) энтальпия  $H$  вещества в растворе данной концентрации равна сумме энтальпии в стандартном растворе  $H^0$  и относительной кажущейся молярной энтальпии  $\varphi_L$ :

$$H = H^0 + \varphi_L . \quad (\text{X.51})$$

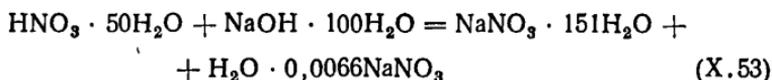
В соответствии с этим определением стандартная энтальпия образования вещества в растворе при разведении  $n\text{H}_2\text{O}$  равна:

$$\Delta_f H^0 (\text{p-p}; n\text{H}_2\text{O}, 298, 15 \text{ K}) = \Delta_f H^0 (\text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298, 15 \text{ K}) + \\ + \varphi_L = \Delta_f H^0 (\text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) + \varphi_L . \quad (\text{X.52})$$

Величина  $\varphi_L$  в теории Дебая — Хюккеля может быть вычислена по уравнению (VIII.90) и далее обычным путем может быть рассчитан стандартный тепловой эффект. Однако несовершенство физической модели, положенной в основу теории, и приближения, сделанные при выводе основного уравнения, не позволяют провести в настоящее время достаточно строгий «чисто теоретический» расчет  $\varphi_L$  в растворах, концентрация которых превышает  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  М. Уравнение (VIII.90) содержит, по меньшей мере, две величины ( $a$  и  $b$ ), которые в рамках собственно теории не рассчитываются, их находят из экспериментальных данных для каждой исследуемой системы.

Вполне понятный интерес в этой связи представляет определение теплового эффекта какой-либо реакции в бесконечно разбавленном растворе с применением обоих способов пересчета к стандартным условиям. В качестве такой реакции можно взять, например, реакцию нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, лежащую в основе одного из методов определения стандартной энтальпии образования гидроксид-иона  $\text{OH}^-$ . Рассмотрим сначала первый способ, основанный на экспериментальном определении теплот разбавления.

Тепловой эффект взаимодействия растворов азотной кислоты (р-р;  $\text{HNO}_3 \cdot 50 \text{H}_2\text{O}$ ) и гидроксида натрия (р-р;  $\text{NaOH} \cdot 100 \text{H}_2\text{O}$ )



при 298,15 К составляет  $\Delta H_{(\text{X.53})} = -55,02$  кДж/моль. По закону Гесса

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{(\text{X.53})} &= \Delta_f H^0 (\text{NaNO}_3; \text{p-p}; 151\text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O} \cdot 0,0066\text{NaNO}_3, 298,15 \text{ K}) - \\ &- \Delta_f H^0 (\text{HNO}_3, \text{p-p}; 50\text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}) - \\ &- \Delta_f H^0 (\text{NaOH}, \text{p-p}; 100\text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (\text{X.54})$$

Заменим стандартные энтальпии образования растворов по (X.52) суммой стандартной энтальпии образования вещества в бесконечно разбавленном растворе и его  $\varphi_L$ :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{(\text{X.53})} &= \Delta_f H^0 (\text{NaNO}_3, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}) + \\ &+ \varphi_L (\text{NaNO}_3 \cdot 151\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298,15 \text{ K}) + \\ &+ \bar{L}_1 (\text{H}_2\text{O} \cdot 0,0066 \text{NaNO}_3) - \Delta_f H^0 (\text{HNO}_3, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}) - \\ &- \varphi_L (\text{HNO}_3 \cdot 50 \text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^0 (\text{NaOH}, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}) - \\ &- \varphi_L (\text{NaOH} \cdot 100 \text{H}_2\text{O}). \end{aligned} \quad (\text{X.55})$$

Слагаемые правой части уравнения (X.55), относящиеся к бесконечному разбавлению, характеризуют тепловой эффект нейтрализации в бесконечно разбавленном растворе:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{(\text{X.52})}(\infty \text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}) &= \Delta_f H^0 (\text{NaNO}_3, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298,15 \text{ K}) - \Delta_f H^0 (\text{HNO}_3, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}) - \\ &- \Delta_f H^0 (\text{NaOH}, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (\text{X.56})$$

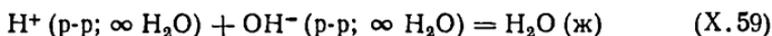
Но в бесконечно разбавленном растворе энтальпия образования растворенного вещества равна сумме энтальпий образования составляющих его ионов:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0 (\text{NaNO}_3, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^0 (\text{Na}^+, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_f H^0 (\text{NO}_3^-, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}); \\ \Delta_f H^0 (\text{HNO}_3, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^0 (\text{H}^+, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_f H^0 (\text{NO}_3^-, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}); \quad (\text{X.57}) \\ \Delta_f H^0 (\text{NaOH}, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^0 (\text{Na}^+, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_f H^0 (\text{OH}^-, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}). \end{aligned}$$

При подстановке (X.57) в (X.56) получаем

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{(\text{X.53})} (\infty \text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}) &= \Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298,15 \text{ K}) - \\ &- \Delta_f H^0 (\text{H}^+, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}) - \\ &- \Delta_f H^0 (\text{OH}^-, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}), \quad (\text{X.58}) \end{aligned}$$

что характеризует процесс



Сочетание (X.55) и (X.56) дает:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{(\text{X.53})} &= \Delta_r H_{(\text{X.53})} (\infty \text{H}_2\text{O}) + \varphi_L (\text{NaNO}_3 \cdot 151 \text{H}_2\text{O}) + \\ &+ L_1 (\text{H}_2\text{O} \cdot 0,0066 \text{NaNO}_3) - \varphi_L (\text{HNO}_3 \cdot 50 \text{H}_2\text{O}) - \\ &- \varphi_L (\text{NaOH} \cdot 100 \text{H}_2\text{O}). \quad (\text{X.60}) \end{aligned}$$

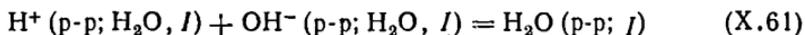
Подставляем в (X.60) численные значения  $\Delta_r H_{(\text{X.53})} (\infty \text{H}_2\text{O}) = \Delta_r H_{(\text{X.59})} = -55,02 - 0,498 + 0 - (-0,255) - 0,536 = -55,80$ . По (X.58) рассчитываем стандартную энтальпию образования  $\text{OH}^-$ -иона:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0 (\text{OH}^-, \text{p-p}; \infty \text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}) &= \Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298,15 \text{ K}) - \\ &- \Delta_r H_{(\text{X.59})} = -285,830 - (-55,80) = -230,03 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Рассмотрим второй способ получения стандартных величин, основанный на теории Дебая — Хюккеля. Он сводится, в сущности, к оценке алгебраической суммы  $\varphi_L$  участников реакции. Калориметрический опыт в этом

случае проводится при нескольких постоянных значениях ионной силы раствора, создаваемых в пределах одной серии, в основном одним и тем же электролитом. Это позволяет в какой-то степени контролировать о. п. м. э. воды, хотя в растворах с ионной силой до 3—5 она остается близкой к нулю.

Уравнение реакции нейтрализации в водном растворе с ионной силой  $I$  можно представить схемой



Тепловой эффект реакции (X.61) будет равен

$$\Delta_r H_I = \Delta_r H^0 - \varphi_L (\text{H}^+, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, I) - \varphi_L (\text{OH}^-, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, I), \quad (\text{X.62})$$

где величина  $\Delta_r H^0$  относится к раствору с нулевой ионной силой, а  $\Delta_r H_I$  — к раствору с ионной силой  $I$ . Подставим в (X.62)  $\varphi_L$  из (VIII.114):

$$\begin{aligned} \Delta H_I = \Delta H^0 - (z_{\text{H}^+}^2 \Psi + b'_{\text{H}^+} I + z_{\text{OH}^-}^2 \Psi + b'_{\text{OH}^-} I) = \Delta H^0 - \\ - \Delta z^2 \Psi + iI \end{aligned} \quad (\text{X.63})$$

или

$$\Delta_r H_I + \Delta z^2 \Psi = \Delta_r H^0 + iI, \quad (\text{X.64})$$

где через  $\Delta z^2$  обозначена алгебраическая сумма квадратов зарядов ионов:

$$\Delta z^2 = \sum z_{i(\text{кон})}^2 - \sum z_{i(\text{исх})}^2. \quad (\text{X.65})$$

Уравнение (X.64) показывает, что если откладывать величину  $\Delta_r H_I + \Delta z^2 \Psi$  как функцию  $I$ , то точки будут располагаться на прямой, экстраполяция которой на нулевую ионную силу отсекает на ординате отрезок, равный  $\Delta_r H^0$ . Вполне понятно, что по смыслу определения  $\Delta_r H^0$  не должна зависеть от природы «фонового» электролита, создающего заданное значение ионной силы. В табл. 23 приведены экспериментальные данные по энтальпии нейтрализации растворов азотной, соляной и хлорной кислот гидроксидом щелочного металла при 298,15 К и разной ионной силе.

Графическая обработка данных табл. 23 в соответствии с уравнением (X.64) показывает, что в указанной системе координат зависимость действительно линейна (рис. 18). Прямые для каждого электролита отсекают при экстраполяции на нулевую ионную силу примерно одинаковые отрезки. Средняя величина составляет  $\Delta_r H^0 =$

Энтальпия нейтрализации по схеме (X.61) при 298,15 К  
( $-\Delta_r H_f$ , кДж/моль)

Электролит	$I=0,5$	$I=1,0$	$I=2,0$	$I=3,0$
$\text{LiNO}_3$	—	$57,82 \pm 0,15$	—	$59,37 \pm 0,15$
$\text{NaNO}_3$	$56,90 \pm 0,04$	$56,94 \pm 0,08$	—	$56,99 \pm 0,08$
$\text{NaCl}$	$57,22 \pm 0,15$	$57,49 \pm 0,15$	$57,95 \pm 0,08$	$58,41 \pm 0,10$
$\text{NaClO}_4$	$56,48 \pm 0,30$	$56,11 \pm 0,08$	$55,52 \pm 0,08$	$54,81 \pm 0,08$
$\text{KNO}_3$	$56,90 \pm 0,40$	$56,74 \pm 0,15$	$56,74 \pm 0,25$	$56,57 \pm 0,30$

$= -56,23 \pm 0,20$  кДж/моль. Таким образом, и эта обработка дала результаты, близкие к тем, которые были получены по теплотам разбавления.

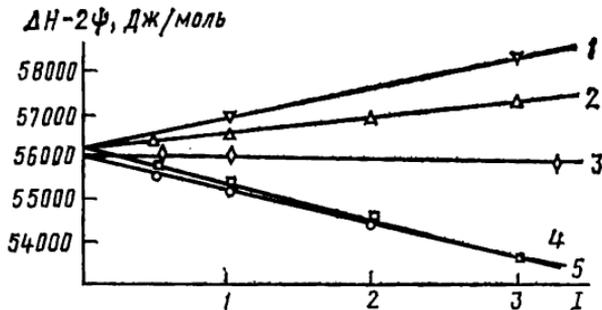


Рис. 18. Графическое определение стандартной энтальпии нейтрализации. Экспериментальные данные получены на фоне:

1 —  $\text{LiNO}_3$ ; 2 —  $\text{NaCl}$ ; 3 —  $\text{NaNO}_3$ ; 4 —  $\text{NaClO}_4$ ; 5 —  $\text{KNO}_3$

Стандартная энтальпия образования иона в растворе может быть в принципе определена по тепловому эффекту любой реакции, в которой принимает участие интересующий ион при условии, что энтальпии образования всех остальных участников реакции известны. Однако такое утверждение не следует понимать слишком буквально, так как использование разных реакций дает не одинаковые по надежности величины. Наиболее предпочтительны для такой цели реакции, которые протекают количественно до конца, с высокой скоростью и состав образующихся продуктов реакции может быть оха-

рактирован однозначно. Очень важным условием является также достаточно высокая точность данных по энтальпиям образования всех участников реакции. Полностью этим требованиям, по-видимому, удовлетворяют лишь очень немногие реакции, и для каждого элемента приходится подбирать процесс, наиболее полно отвечающий выполнению поставленных условий.

Большой интерес вызывает, например, реакция растворения металлов в водных растворах хлорной кислоты, так как перхлорат-ион наименее склонен к образованию ассоциатов с катионами в растворе по сравнению с анионами других кислот, и энтальпия образования растворов хлорной кислоты хорошо известна в широком интервале концентраций. Однако растворение многих металлов в хлорной кислоте протекает с недостаточной скоростью, а ряд металлов в этой кислоте вообще нерастворим.

Значительно расширяется круг возможных объектов исследования при использовании в качестве растворителя хлорной кислоты с добавкой окислителя, например пероксида водорода. В таких растворах с большой скоростью происходит растворение многих металлов, образующих в качестве продукта реакции простые аква-ионы. Возможные осложнения основной реакции за счет побочных процессов необходимо предусматривать и контролировать. По тепловому эффекту растворения металла в хлорнокислых растворах пероксида водорода были определены, например, стандартные энтальпии образования ионов  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и др. Определенными достоинствами обладает также реакция растворения оксида металла в хлорной кислоте, часто используемая в

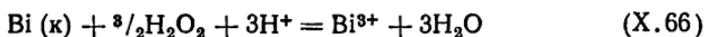
Таблица 24

Энтальпии растворения металлического висмута и оксида висмута при 298,15 К ( $-\Delta_f H$ , кДж/моль)

$m_{\text{HClO}_4}$	Bi		$\text{Bi}_2\text{O}_3$
	2,5% $\text{H}_2\text{O}_2$	4,0% $\text{H}_2\text{O}_2$	
1,0	—	—	$122,7 \pm 1,4$
2,0	$489,1 \pm 3,8$	$490,4 \pm 3,3$	$120,0 \pm 1,5$
3,0	$490,8 \pm 4,6$	$487,0 \pm 4,2$	$119,5 \pm 1,3$
4,0	$490,4 \pm 4,6$	$485,8 \pm 5,0$	$118,5 \pm 1,7$

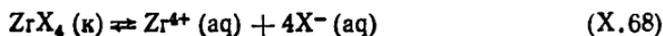
практике. Надежность величины увеличится, если энтальпию образования иона находить по данным нескольких независимых реакций, например по энтальпии растворения металла и энтальпии растворения его оксида. Таким путем были определены стандартные энтальпии образования ионов  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и др. В табл. 24 приводятся результаты калориметрического определения теплот растворения металлического висмута в хлорнокислых растворах пероксида водорода и оксида висмута в растворах хлорной кислоты.

Химические уравнения протекающих процессов могут быть представлены схемами:



При обработке экспериментальных данных по уравнению (VIII.110) получаются следующие величины стандартных тепловых эффектов:  $\Delta_r H^0_{(\text{X.66})} = -492,5 \pm 5,0$ ;  $\Delta_r H^0_{(\text{X.67})} = -127,4 \pm 0,7$  кДж/моль. Отсюда из данных по теплоте растворения металлического висмута получаем  $\Delta_f H^0(\text{Bi}^{3+}, \text{р-р}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ К}) = 78,2 \pm \pm 5,0$  кДж/моль, а из данных по теплоте растворения оксида висмута  $\Delta_f H^0(\text{Bi}^{3+}, \text{р-р}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ К}) = = 78,03 \pm 0,92$  кДж/моль. Обе независимо полученные величины полностью совпадают между собой, что говорит о корректности эксперимента и обработки данных.

Стандартная энтальпия образования ионов  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Hf}^{4+}$  в водном растворе была определена по энтальпии растворения галогенидов металлов в растворах минеральных кислот. Трудности определения энтальпий образования рассматриваемых ионов связаны со сложностью химического поведения соединений циркония и гафния в водном растворе, их ярко выраженной склонностью к гидролизу, полимеризации и комплексообразованию. Исследование равновесий показало, что при концентрации циркония  $10^{-3}$  моль/л и менее и концентрации минеральной кислоты (хлорной, соляной или азотной) 2 моль/л и более в растворе доминирует негидролизированный мономерный ион  $\text{Zr}^{4+}$ , практически не образующий устойчивых ассоциатов с перхлорат-, хлорид- и нитрат-ионами. В этих условиях растворение кристаллических  $\text{ZrCl}_4$  и  $\text{ZrBr}_4$  в растворе минеральной кислоты можно представить схемой



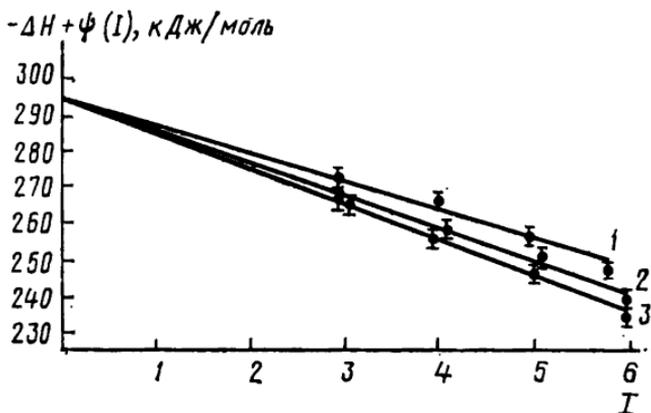


Рис. 19. Графическое определение стандартной энтальпии раствора  $ZrCl_4$ :  
1 —  $HClO_4$ ; 2 —  $HNO_3$ ; 3 —  $HCl$

Изменение энтальпии в процессе растворения галогенидов циркония при бесконечном разведении по цирконию и фиксированной концентрации кислоты определяем путем экстраполяции прямолинейной зависимости  $\Delta_{sol}H$  от  $m_{ZrX_4}^{1/2}$  в области  $m_{ZrX_4} < 10^{-3}$  М на нулевое значение  $m_{ZrX_4}$ . Полученные значения  $\Delta_{sol}H_\infty$  обрабатывались на основе уравнения (XIII.110), как это показано на рис. 19. Как видно из рис. 19, для всех исследованных кислот экспериментальные точки в пределах погрешности укладываются на прямые. Отрезки, отсекаемые прямыми при экстраполяции на ось ординат, дают  $\Delta_{sol}H^0$ , т. е. тепловой эффект растворения при нулевой ионной силе, и полученная величина относится к гипотетическому раствору, в котором ионы  $Zr^{4+}$  не гидролизваны.

Величины  $\Delta_{sol}H^0$  для каждой исследуемой кислоты в пределах погрешности согласуются между собой, поэтому в качестве наиболее вероятных значений принимались средние взвешенные  $\Delta_{sol}H^0(ZrCl_4, 298,15 \text{ K}) = -295,6 \pm 1,2$  кДж/моль и  $\Delta_{sol}H^0(ZrBr_4, 298,15 \text{ K}) = -335,3 \pm 1,3$  кДж/моль. По этим данным рассчитываем стандартную энтальпию образования иона  $Zr^{4+}$  в водном растворе:

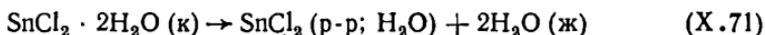
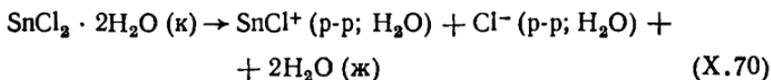
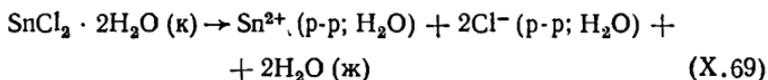
$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(Zr^{4+}, \text{p-p}; H_2O, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ K}) = \\ = -606,9 \pm 1,7 \text{ кДж/моль (из данных по } ZrCl_4); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0 (\text{Zr}^{4+}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) = \\ = -610,2 \pm 4,0 \text{ кДж/моль (из данных по ZrBr}_4\text{)}. \end{aligned}$$

В качестве наиболее вероятного принимается среднее взвешенное полученных величин:

$$\Delta_f H^0 (\text{Zr}^{4+}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) = -607,4 \pm 1,6 \text{ кДж/моль}$$

В некоторых случаях устойчивость ассоциатов, образующихся при растворении солей, бывает достаточно высокой и их существование в растворе необходимо учитывать. Так, например, стандартная энтальпия образования иона  $\text{Sn}^{2+}$  может быть рассчитана из данных по теплотам растворения хлорида, неполная диссоциация которого хорошо известна. Процессы, протекающие при растворении кристаллического хлорида олова в растворе хлорной кислоты, можно представить уравнениями:



Гидролиз олова в таких растворах полностью подавлен.

Расчеты равновесий показали, что существует область концентраций хлорида, в которой протеканием процесса (X.71) можно пренебречь. Тогда энтальпия растворения  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в этой области концентраций будет равна

$$\Delta_{\text{sol}} H = \alpha_0 \Delta_r H_0 + \alpha_1 \Delta_r H_1, \quad (\text{X.72})$$

где  $\alpha_0$  и  $\Delta_r H_0$  относятся к уравнению (X.69), а  $\alpha_1$  и  $\Delta_r H_1$  — к уравнению (X.70), если  $\alpha$  — молярная доля  $\text{Sn}^{2+}$  или  $\text{SnCl}^+$  в растворе, рассчитываемая по данным о константах устойчивости.

Полученные путем решения уравнений типа (X.72) значения  $\Delta_r H_0$  и  $\Delta_r H_1$  приводятся в табл. 25. Здесь же даны аналогичные величины для энтальпий растворения безводного  $\text{SnCl}_2$ , обозначенные как  $\Delta_r H_0'$  и  $\Delta_r H_1'$ .

Тепловой эффект растворения при нулевой ионной силе рассчитывался по уравнению (VIII.110). Полученные данные помещены в табл. 25. Стандартная энтальпия

Энтальпии растворения  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SnCl}_2$  в растворах  $\text{HClO}_4$  по уравнениям типа (X.69) и (X.70) (в кДж/моль)

$m_{\text{HClO}_4}$	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{SnCl}_2$	
	$\Delta_f H_0$	$\Delta_f H_1$	$\Delta_f H'_0$	$\Delta_f H'_1$
0	$4,30 \pm 0,80$	$12,80 \pm 1,1$	$-13,47 \pm 1,2$	$-3,64 \pm 1,8$
0,5	$7,57 \pm 0,20$	$14,52 \pm 0,50$	$-10,25 \pm 1,0$	$-1,46 \pm 1,2$
1,0	$8,75 \pm 0,30$	$16,19 \pm 0,60$	$-9,16 \pm 0,30$	$-1,13 \pm 0,8$
2,0	$11,97 \pm 0,15$	$18,07 \pm 0,70$	$-6,40 \pm 0,40$	$-1,30 \pm 0,4$
3,0	$15,19 \pm 0,20$	$21,13 \pm 0,70$	$-3,01 \pm 0,40$	$-4,39 \pm 1,0$

образования иона  $\text{Sn}^{2+}$  рассчитывалась обычным путем:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0 (\text{Sn}^{2+}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^0 (\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}) - \\ &- 2\Delta_f H^0 (\text{Cl}^-, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ K}) - \\ &- 2\Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298,15 \text{ K}) + \Delta_f H^0_0 = (-918,3 \pm 1,4) - \\ &- 2(-167,11 \pm 0,21) - 2(-285,830 \pm 0,040) + (4,30 \pm 0,80) = \\ &= 8,1 \pm 1,7 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

И аналогично по энтальпии растворения безводного хлорида:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0 (\text{Sn}^{2+}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^0 (\text{SnCl}_2, \text{к}, 298,15 \text{ K}) - \\ &- 2\Delta_f H^0 (\text{Cl}^-, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ K}) + \Delta_f H^0_1 (298,15 \text{ K}) = \\ &= -(327,9 \pm 1,1) - 2(-167,11 \pm 0,21) + (-13,5 \pm 1,2) = \\ &= -7,1 \pm 1,7 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Как видно, данные, полученные независимыми путями, вполне удовлетворительно согласуются между собой. В качестве наиболее вероятной величины следует взять, очевидно, среднее взвешенное:

$$\Delta_f H^0 (\text{Sn}^{2+}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ K}) = -7,6 \pm 1,2 \text{ кДж/моль}$$

Хотя энтальпия образования иона не должна зависеть от того, какая реакция положена в основу ее определения, на практике нередки случаи получения разных ве-

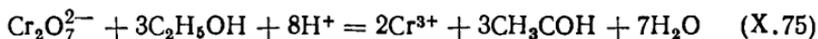
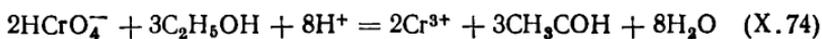
личин. Это может быть вызвано неправильной интерпретацией результатов калориметрического опыта, систематическими ошибками калориметрической методики, использованием в расчетах недостаточно надежных данных по энтальпиям образования некоторых участников реакции и т. д. Совпадение данных по энтальпии образования, полученных разными методами, обычно квалифицируется как подтверждение корректности методики опыта и расчета и правильности других используемых величин.

Например, для определения стандартной энтальпии образования иона  $\text{Cr}^{3+}$  в водном растворе были использованы три реакции — в двух исследовалось изменение энтальпии при восстановлении  $\text{Cr(VI)}$  до  $\text{Cr}^{3+}$  в кислом растворе этиловым спиртом и муравьиным альдегидом, а в третьей — тепловой эффект окисления хрома (III) до хрома (VI) и теплоты растворения препарата хрома (III) в хлорной кислоте.

В кислом растворе хрома (VI) существует равновесие



константа которого известна при нескольких значениях ионной силы. При внесении в раствор восстановителя, например этилового спирта, ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и  $\text{HCrO}_4^-$  будут восстанавливаться до  $\text{Cr}^{3+}$ :



Следовательно, экспериментально измеренный тепловой эффект реакции в расчете на моль  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $\Delta_r H_{\text{эТ}}$ ) будет равен

$$\Delta_r H_{\text{эТ}} = 2\alpha_{(\text{X.74})} \Delta_r H_{(\text{X.74})} - \alpha_{(\text{X.75})} \Delta_r H_{(\text{X.75})}, \quad (\text{X.76})$$

где  $\alpha_{(\text{X.74})}$  и  $\alpha_{(\text{X.75})}$  — доля хрома (VI), прореагировавшего, соответственно, по реакциям (X.74) и (X.75):

$$\alpha_{(\text{X.74})} = C_{\text{HCrO}_4^-} / C_{\text{Cr(VI)}}^0; \quad \alpha_{(\text{X.75})} = 2C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} / C_{\text{Cr(VI)}}^0.$$

Величины  $\alpha_{(\text{X.74})}$  и  $\alpha_{(\text{X.75})}$  рассчитываются по данным о константе равновесия (X.73) и известной общей концентрации хрома (VI). Значения  $\Delta_r H_{(\text{X.74})}$  и  $\Delta_r H_{(\text{X.75})}$  рассчитываются путем решения уравнений типа (X.76) для

каждой ионной силы раствора с помощью ЭВМ. Перед обработкой на ЭВМ в величину  $\Delta_r H_{\text{эт}}$  вводится поправка на разведение этанола в растворе  $\text{HClO}_4$  соответствующей концентрации. В табл. 26 приводятся некоторые калориметрические данные по энтальпии взаимодействия дихромата с этанолом в хлорнокислом растворе. В табл. 27 даны значения  $\Delta_r H_{(X.74)}$  и  $\Delta_r H_{(X.75)}$  при нескольких значениях ионной силы. Сюда же включены величины при нулевой ионной силе, полученные путем графической обработки данных в соответствии с уравнением (VIII.110).

Таблица 26

Теплота взаимодействия раствора дихромата натрия с этанолом в хлорнокислом растворе при 298,15 К

2M HClO <sub>4</sub>			3M HClO <sub>4</sub>		
$n_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times 10^5$ , моль	50%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, г	$-\Delta_r H_{\text{эт}}$ , кДж/моль Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$n_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times 10^5$ , моль	50%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, г	$-\Delta_r H_{\text{эт}}$ , кДж/моль Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
1,652	0,4968	808,01	1,893	0,7224	807,60
1,652	0,7310	807,35	1,893	0,9343	806,47
8,245	0,4867	802,53	8,283	0,5121	805,38
8,245	0,6961	800,90	8,283	0,7266	805,50
33,057	0,4868	798,06	32,828	0,4825	798,94
33,057	0,9253	797,85	32,828	0,9046	798,73

Таблица 27

Значения  $\Delta_r H_{(X.74)}$  и  $\Delta_r H_{(X.75)}$  при различной ионной силе раствора при 298,15 К

<i>I</i>	$-\Delta_r H_{(X.74)}$ , кДж/моль $\text{HCrO}_4^-$	$-\Delta_r H_{(X.75)}$ , кДж/моль $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
0	404,5 ± 1,2	790,2 ± 6,4
2	405,1 ± 0,4	788,6 ± 2,9
3	405,6 ± 0,6	792,2 ± 2,9
4	406,7 ± 0,4	789,7 ± 2,9

Отсюда стандартная энтальпия образования иона  $\text{Cr}^{3+}$  по данным о тепловом эффекте реакции (X.74):

$$\Delta_f H^0 (\text{Cr}^{3+}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ К}) = \Delta_r H_{(X.74)}^0 (298,15 \text{ К}) + \Delta_f H^0 (\text{HCrO}_4^-, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, \text{гип. недисс.}, 298,15 \text{ К}) +$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{3}{2} \Delta_f H^0 (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ K}) - \\
 & - 4 \Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298,15 \text{ K}) - \\
 & - \frac{3}{2} \Delta_f H^0 (\text{CH}_3\text{COH}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ K}). \quad (\text{X.77})
 \end{aligned}$$

При подстановке численных значений в (X.77) получаем:

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H^0 (\text{Cr}^{3+}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ K}) &= (-404,5 \pm 1,3) - \\
 &- (878,6 \pm 2,9) + \frac{3}{2} (-286,94 \pm 0,25) - 4 (-285,83 \pm 0,04) - \\
 &- \frac{3}{2} (-210,29 \pm 0,84) = -254,7 \pm 3,3 \text{ кДж/моль}.
 \end{aligned}$$

Эту же величину можно получить из данных о тепловом эффекте реакции (X.75):

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H^0 (\text{Cr}^{3+}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ K}) &= \\
 &= \frac{1}{2} [\Delta_r H^0_{(\text{X.75})}(298,15 \text{ K}) + \\
 &+ \Delta_f H^0 (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ K}) + \\
 &+ 3\Delta_f H^0 (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ K}) - \\
 &- 7\Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298,15 \text{ K}) - \\
 &- 3\Delta_f H^0 (\text{CH}_3\text{COH}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ K})] = \\
 &= \frac{1}{2} [(-790,2 \pm 6,4) - (1490,9 \pm 2,5) + 3(-286,94 \pm 0,25) - \\
 &- 7(-285,93 \pm 0,04) - 3(-210,29 \pm 0,84)] = \\
 &= -254,8 \pm 3,5 \text{ кДж/моль}. \quad (\text{X.78})
 \end{aligned}$$

Совпадение обоих значений, как видно, довольно близкое.

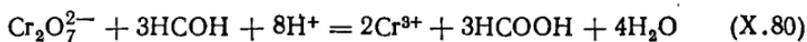
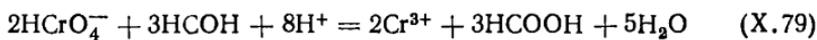
Табл. 28 иллюстрирует калориметрические данные по энтальпии восстановления хрома (VI) муравьиным альдегидом.

Таблица 28

Теплота взаимодействия раствора дихромата натрия с муравьиным альдегидом в хлорнокислом растворе при 298,15 К

1M HClO <sub>4</sub>			2M HClO <sub>4</sub>		
$n_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times 10^3, \text{ моль}$	34,64%- ный НСОН, г	$-\Delta_r H,$ кДж/моль $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$n_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times 10^3, \text{ моль}$	34,67%- ный НСОН, г	$-\Delta_r H,$ кДж/моль $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
6,641	0,5692	903,6	6,642	0,5664	895,6
6,641	1,1112	904,7	6,642	0,8278	894,3
13,284	0,5833	904,3	13,475	0,5816	892,4
13,284	1,1119	903,2	13,475	1,1113	894,5
33,248	0,5459	898,9	33,745	0,8576	891,7
33,248	1,0974	899,4	33,745	1,1086	891,5

Взаимодействие хрома (VI) с муравьиным альдегидом в хлорнокислом растворе происходит по схеме



Рассчитанный на моль  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  тепловой эффект взаимодействия дихромата с муравьиным альдегидом ( $\Delta_r H_{\text{ал}}$ ) будет выражаться уравнением, аналогичным (X.76):

$$\Delta_r H_{\text{ал}} = 2\alpha_{(\text{X.79})} \Delta_r H_{(\text{X.79})} + \alpha_{(\text{X.80})} \Delta_r H_{(\text{X.80})}. \quad (\text{X.81})$$

В табл. 29 приводятся  $\Delta_r H_{(\text{X.79})}$  и  $\Delta_r H_{(\text{X.80})}$  при нескольких значениях ионной силы, полученные из калориметрических измерений и данных по равновесию (X.73). Величина при нулевой ионной силе рассчитана по уравнению (VIII.110).

Т а б л и ц а 29

Значения  $\Delta_r H_{(\text{X.79})}$  и  $\Delta_r H_{(\text{X.80})}$  при различной ионной силе раствора и 298,15 К

<i>I</i>	$-\Delta_r H_{(\text{X.79})}$ , кДж/моль $\text{HCrO}_4^-$	$-\Delta_r H_{(\text{X.80})}$ , кДж/моль $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
0	460,8±2,5	898,8±6,4
1,0	454,7±0,5	893,2±1,2
1,5	450,7±0,4	887,5±0,8
2,0	448,9±0,6	888,2±1,1

По тепловому эффекту  $\Delta_r H_{(\text{X.79})}$  при нулевой ионной силе рассчитываем стандартную энтальпию образования иона  $\text{Cr}^{3+}$ :  $\Delta_f H^0(\text{Cr}^{3+}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ К}) = \Delta_r H_{(\text{X.79})}^0(298,15 \text{ К}) + \Delta_f H^0(\text{HCrO}_4^-, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, \text{гип. недисс.}, 298,15 \text{ К}) + \frac{3}{2} \Delta_f H^0(\text{НСОН}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ К}) - \frac{5}{2} \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298,15 \text{ К}) - \frac{3}{2} \Delta_f H^0(\text{НСООН}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, \text{гип. недисс.}, 298,15 \text{ К}) =$   
 $= (-460,8 \pm 2,5) + (-878,6 \pm 2,9) + \frac{3}{2} (-178,3 \pm 1,2) - \frac{5}{2} (-285,83 \pm 0,04) - \frac{3}{2} (-426,18 \pm 0,42) =$

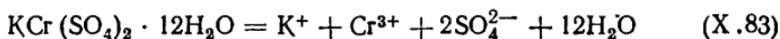
$$= -253,0 \pm 4,0 \text{ кДж/моль.} \quad (\text{X.82})$$

А теперь по тепловому эффекту процесса (X.80)

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0 (\text{Cr}^{3+}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) &= 1/2 [\Delta_r H^0_{(\text{X.80})}(298, 15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_f H^0 (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) + \\ &+ 3\Delta_f H^0 (\text{HCOH}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) - \\ &- 4\Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298, 15 \text{ K}) - \\ &- 3\Delta_f H^0 (\text{HCOOH}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, \text{гип. недисс.}, 298, 15 \text{ K})] = \\ &= 1/2 [(-898,8 \pm 6,4) + (-1490,9 \pm 2,5) + 3(-178,3 \pm 1,2) - \\ &- 4(-285,83 \pm 0,04) - 3(-426,18 \pm 0,42)] = \\ &= 251,4 \pm 3,8 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Обе величины совпадают между собой в пределах погрешности их определения и подтверждают ранее полученный результат по тепловому эффекту реакции с участием этилового спирта.

Стандартная энтальпия образования иона  $\text{Cr}^{3+}$  может быть также получена по энтальпии растворения  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в растворе хлорной кислоты. Применение хлорной кислоты подавляет гидролиз иона  $\text{Cr}^{3+}$ , связывает  $\text{SO}_4^{2-}$  в  $\text{HSO}_4^-$ , разрушая тем самым сульфатные комплексы хрома и калия, и обеспечивает заданное значение ионной силы раствора. Стандартная энтальпия кристаллического  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  была определена из независимых измерений теплового эффекта взаимодействия соли со щелочным раствором гипобромита натрия и было получено  $\Delta_f H^0 (\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}, \text{к}, 298, 15 \text{ K}) = -5789,8 \pm 2,1 \text{ кДж/моль}$ . Растворение соли в хлорной кислоте происходит в соответствии с уравнениями



Экспериментально измеренный тепловой эффект растворения, отнесенный к моллю соли, связан с тепловыми эффектами процессов (X.83) и (X.84) соотношением

$$\Delta_{\text{sol}} H = \alpha_{(\text{X.83})} \Delta_r H_{(\text{X.83})} + \alpha_{(\text{X.84})} \Delta_r H_{(\text{X.84})}, \quad (\text{X.85})$$

где  $\alpha_{(\text{X.83})}$  и  $\alpha_{(\text{X.84})}$  — доли  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , прореагировавшего, соответственно, по уравнениям (X.83) и

(X.84);  $\Delta_r H_{(X.83)}$  и  $\Delta_r H_{(X.84)}$  — тепловые эффекты реакций (X.83) и (X.84).

Доли  $\alpha_{(X.83)}$  и  $\alpha_{(X.84)}$  рассчитываются по данным о константе равновесия:



Тепловой эффект этого процесса  $\Delta_r H_{(X.86)}$  также известен при нескольких значениях ионной силы и, кроме того,

$$2\Delta_r H_{(X.86)} = \Delta_r H_{(X.84)} - \Delta_r H_{(X.83)}. \quad (\text{X.87})$$

В табл. 30 приведены данные по теплотам растворения  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и тепловые эффекты процессов (X.83) и (X.84). Тепловые эффекты при нулевой ионной силе рассчитывались по уравнению (VIII.110).

Таблица 30

Энтальпии растворения  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$   
в растворах  $\text{HClO}_4$  при 298,15 К

$m_{\text{HClO}_4}$	$\Delta_{sol} H$ , кДж/моль	$\Delta_r H_{(X.83)}$ , кДж/моль	$\Delta_r H_{(X.84)}$ , кДж/моль
0	—	$30,50 \pm 1,4$	$76,3 \pm 1,4$
0,5	$61,88 \pm 0,67$	32,2	76,4
1,0	$62,80 \pm 0,33$	28,1	73,1
1,5	$63,64 \pm 0,50$	25,6	71,4

Из данных по изменению энтальпии в реакции (X.83) при нулевой ионной силе получаем

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{Cr}^{3+}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ К}) &= \Delta_r H_{(X.83)}^0(298,15 \text{ К}) + \\ &+ \Delta_f H^0(\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}, \text{к}, 298,15 \text{ К}) - \\ &- \Delta_f H^0(\text{K}^+, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ К}) - \\ &- 2\Delta_f H^0(\text{SO}_4^{2-}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ К}) - \\ &- 12\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298,15 \text{ К}) = (30,5 \pm 1,4) + (-5789,8 \pm 2,1) - \\ &- (-252,25 \pm 0,13) - 2(-910,98 \pm 0,21) - 12(-285,83 \pm 0,04) = \\ &= -255,1 \pm 2,5 \text{ кДж/моль}. \quad (\text{X.88}) \end{aligned}$$

Аналогично из данных по изменению энтальпии в реакции (X.84)

$$\Delta_f H^0(\text{Cr}^{3+}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ К}) =$$

$$\begin{aligned}
&= \Delta_r H^0_{(X.84)}(298, 15 \text{ K}) + \Delta_f H^0 (\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}, \text{к}, 298, 15 \text{ K}) - \\
&\quad - \Delta_f H^0 (\text{K}^+, \text{р-р}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) - \\
&\quad - 2\Delta_f H^0 (\text{HSO}_4^-, \text{р-р}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, \text{гип. недисс.}, 298, 15 \text{ K}) - \\
&- 12\Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298, 15 \text{ K}) = (76,3 \pm 1,4) + (-5789,8 \pm 2,1) - \\
&- (-252,25 \pm 0,13) - 2(-889,2 \pm 1,3) - 12(-285,83 \pm 0,04) = \\
&= -252,9 \pm 3,6 \text{ кДж/моль.} \quad (\text{X.89})
\end{aligned}$$

Значения, полученные по разным методикам, совпадают между собой в пределах погрешности их определения:  $-254,7 \pm 3,3$ ;  $-254,8 \pm 3,5$ ;  $-253,0 \pm 4,0$ ;  $-251,4 \pm 3,8$ ;  $-255,1 \pm 2,5$ ;  $-252,9 \pm 3,6$  кДж/моль.

Наиболее вероятным значением стандартной энтальпии образования будет среднее взвешенное, рассчитываемое по формуле

$$a_w = \frac{a_1 w_1 + a_2 w_2 + \dots + a_n w_n}{w_1 + w_2 + \dots + w_n}, \quad (\text{X.90})$$

где  $a_1$  — энтальпия образования, найденная по первой методике;  $a_2$  — энтальпия образования — по второй и т. д.;  $a_w$  — среднее взвешенное значение;  $w$  — статистический вес.

Последняя величина может быть определена по соотношению

$$w = (1/\sigma)^2, \quad (\text{X.91})$$

где  $\sigma$  — погрешность определения.

Находим по (X.91) статистические веса и рассчитываем по (X.90) среднее взвешенное значение:

$$\begin{aligned}
&\Delta_f H^0 (298, 15 \text{ K}) = \\
&= - \frac{-(254,7 \cdot 1,602 + 254,8 \cdot 1,452 + 253,0 \cdot 1,085 + \\
&\quad + 251,4 \cdot 1,235 + 255,1 \cdot 2,601 + 252,9 \cdot 1,384)}{(1,602 + 1,452 + 1,085 + 1,235 + 2,601 + 1,384)} = \\
&= -253,93.
\end{aligned}$$

Погрешность среднего взвешенного ( $\sigma_w$ ) вычисляется по формуле

$$\sigma_w = \sqrt{\frac{1}{(1/\sigma_1)^2 + (1/\sigma_2)^2 + \dots + (1/\sigma_n)^2}}. \quad (\text{X.92})$$

Подставляем в (X.92) погрешности единичных значений:

$$\sigma_w = \sqrt{\frac{1}{(1/3,3)^2 + (1/3,5)^2 + (1/4)^2 + (1/3,8)^2 + (1/2,5)^2 + (1/3,6)^2}} = 1,36.$$

И окончательная величина  $\Delta_f H^0(\text{Cr}^{3+}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15\text{K}) = -253,9 \pm 1,4$  кДж/моль.

В заключение рассмотрим определение стандартной энтальпии образования  $\text{F}^-$ -иона в водном растворе. Она может быть рассчитана, например, из данных по энтальпии образования разбавленных растворов HF. При достаточно большом разведении, когда относительная кажущаяся молярная энтальпия полностью диссоциированного I—I электролита близка к нулю, этот способ будет давать наиболее надежные результаты. В табл. 31 приводятся энтальпии разбавления раствора HF и рассчитанные энтальпии образования разбавленных растворов HF.

Таблица 31

Экспериментальные и расчетные данные по энтальпии разведения HF при 298,15 К. Начальная концентрация раствора HF 0,1378 моль/кг раствора или HF·401,7 H<sub>2</sub>O

Конечное разведение л молей H <sub>2</sub> O на моль HF	$-\Delta_{dil}H$ , кДж/моль	$-\Delta_f H^0$ (HF, p-p; nH <sub>2</sub> O, 298,15 К), кДж/моль	$\alpha_1 = \frac{[\text{HF}]}{C_{\text{HF}}^0}$	$\alpha_2 = \frac{[\text{HF}_2^-]}{C_{\text{HF}}^0} \cdot 10^3$	$\Delta_f H^0$ (F <sup>-</sup> , p-p; H <sub>2</sub> O, станд. с., 298,15 К), кДж/моль
27 400	4,686	327,30	0,54916	1,342	334,74
27 500	4,628	327,24	0,54863	1,338	334,67
27 800	4,665	327,28	0,54700	1,325	334,69
29 400	4,653	327,26	0,53788	1,256	334,55
30 200	4,996	327,61	0,53356	1,224	334,83
30 600	4,799	327,41	0,53135	1,203	334,61
55 500	5,958	328,57	0,42232	0,659	334,44
56 000	5,862	328,47	0,43067	0,652	334,32
57 900	6,151	328,76	0,42514	0,630	334,53
58 100	6,339	328,95	0,42462	0,627	334,72
58 600	6,259	328,87	0,42331	0,622	334,62

Стандартная энтальпия образования фторид-иона в водном растворе, очевидно, может быть рассчитана по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{F}^-, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^0(\text{HF}, \text{p-p}; n\text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_{dil} H^0(\text{HF} \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HF}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}), \end{aligned} \quad (\text{X.93})$$

где  $\Delta_{dil} H^0(\text{HF} \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HF}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K})$  представляет собой энтальпию разведения раствора  $\text{HF} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  до бесконечного разведения.

При бесконечном разведении HF по определению диссоциирована полностью, поэтому

$$\begin{aligned} \Delta_{dil} H^0(\text{HF} \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HF}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}) &= \\ &= \alpha_1 \Delta_{dis} H^0(\text{HF}, 298,15 \text{ K}) + \alpha_2 \Delta_{dis} H^0(\text{HF}_2^-, 298,15 \text{ K}) - \\ &- \varphi_L(\text{HF} \cdot n\text{H}_2\text{O}), \end{aligned} \quad (\text{X.94})$$

где  $\alpha_1 = \frac{r_1[\text{HF}]}{C_{\text{HF}}^0}$ ;  $\alpha_2 = \frac{[\text{HF}_2^-]}{C_{\text{HF}}^0}$  — молярные доли HF и  $\text{HF}_2^-$ , рассчитываемые обычным путем по константам диссоциации HF и  $\text{HF}_2^-$ ;  $\Delta_{dis} H^0(\text{HF}, 298,15 \text{ K})$  и  $\Delta_{dis} H^0(\text{HF}_2^-, 298,15 \text{ K})$  — стандартные энтальпии диссоциации частиц, т. е.

$$\begin{aligned} \text{HF}(\text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, \text{гип. недисс.}) &= \text{H}^+(\text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}) + \\ &+ \text{F}^-(\text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}); \Delta_{dis} H^0(\text{HF}, 298,15 \text{ K}); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HF}_2^-(\text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, \text{гип. недисс.}) &= \text{H}^+(\text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}) + \\ &+ 2\text{F}^-(\text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}); \Delta_{dis} H^0(\text{HF}_2^-, 298,15 \text{ K}). \end{aligned}$$

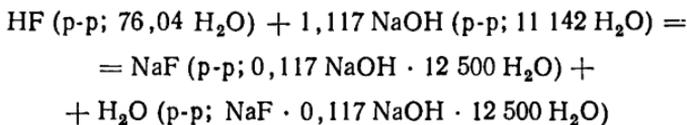
$\varphi_L(\text{HF} \cdot n\text{H}_2\text{O})$  — относительная кажущаяся моляльная энтальпия раствора  $\text{HF} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при условии его полной диссоциации при этой концентрации.

У полностью диссоциированными I—I электролитов (HCl, LiCl, NaF, KBr и т. д.) при достаточно малых концентрациях  $\varphi_L$  составляет примерно  $0,084 \pm 0,021$  кДж/моль. Эту же величину принимаем для расчета при всех разведениях.

Стандартная энтальпия диссоциации HF и  $\text{HF}_2^-$  может быть определена разными методами. Для настоящих расчетов принимаем  $\Delta_{dis} H^0(\text{HF}, 298,15 \text{ K}) = -13,35 \pm 0,21$  кДж/моль;  $\Delta_{dis} H^0(\text{HF}_2^-, 298,15 \text{ K}) = -17,6 \pm 2,1$  кДж/моль. В табл. 31 приводятся рассчитанные по уравнению (X.93) значения  $\Delta_f H^0(\text{F}^-, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ K})$ . Молярные доли  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  рассчитывались на ЭВМ с использованием констант диссоциа-

ции  $K_{\text{HF}}^0 = 7,41 \cdot 10^{-4}$  и  $K_{\text{HF}_2}^0 = 0,38$ . Наиболее вероятной величиной является  $\Delta_f H^0$  ( $\text{F}^-$ , р-р;  $\text{H}_2\text{O}$ , станд. с, 298,15 К) =  $-334,60 \pm 0,30$  кДж/моль.

Для расчета стандартной энтальпии образования  $\text{F}^-$ -иона в растворе можно использовать также данные по энтальпии нейтрализации раствора  $\text{HF}$  сильной щелочью, например:



Тепловой эффект этого процесса составил:  $\Delta_r H = -68,30 \pm 0,21$  кДж/моль. Стандартная энтальпия образования фторид-иона будет равна

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0 (\text{F}^-, \text{р-р; H}_2\text{O, станд. с., 298,15 K)} = \\ = \Delta_f H^0 (\text{HF, р-р; 76,04 H}_2\text{O, 298,15 K)} + \\ + \Delta_f H^0 (\text{OH}^-, \text{р-р; H}_2\text{O, станд. с., 298,15 K)} - \\ - \Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O, ж, 298,15 K)} + \Delta_r H + \\ + \Delta_{\text{dil}} H (\text{NaF, р-р; 0,117 NaOH} \cdot 12\,500 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \\ \rightarrow \text{NaF, р-р; H}_2\text{O, станд. с.}) - \Delta_{\text{dil}} H (\text{NaOH, р-р; 11 142 H}_2\text{O} \rightarrow \\ \rightarrow \text{NaOH, р-р; H}_2\text{O, станд. с.}). \quad (\text{X.95}) \end{aligned}$$

Подставляем в (X.95) численные значения:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0 (\text{F}^-, \text{р-р; H}_2\text{O, станд. с., 298,15 K)} = (-322,34 \pm 0,25) + \\ + (-230,04 \pm 0,08) - (-285,83 \pm 0,04) + (-68,30 \pm 0,21) + \\ + (-0,13) - (-0,14) = -334,84 \pm 0,33 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Это практически совпадает с ранее найденным значением из энтальпии разведения.

## 5. СТАНДАРТНЫЙ ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ (ЭНЕРГИЯ ГИББСА) ОБРАЗОВАНИЯ ИОНА В РАСТВОРЕ

Стандартный изобарный потенциал образования иона в растворе может быть рассчитан по данным о стандартном электродном потенциале соответствующего металла. Изменение стандартного изобарного потенциала в электрохимических процессах в соответствии с (IX.3) будет равно

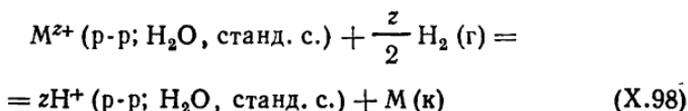
$$\Delta_r G^0(298, 15 \text{ K}) = -96\,487 z E^0, \quad (\text{X.96})$$

где  $E^0$  — стандартная ЭДС.

Электродным потенциалом, как уже отмечалось, называют ЭДС элемента, в котором справа расположен данный электрод, а слева — стандартный водородный электрод:



В соответствии с существующими правилами уравнение реакции, протекающей в такой электрохимической системе, должно быть записано как



Именно для такой схемы реакции, когда в качестве исходных веществ выступают ионы металла и газообразный водород, уравнение (X.96) является справедливым. Следовательно, в реакции (X.39) изменение изобарного потенциала будет иметь противоположный знак по сравнению с изменением его в процессе (X.98):

$$\Delta_r G^0_{(\text{X.39})} = -\Delta_r G^0_{(\text{X.98})} = zFE^0_{(\text{X.98})} = zF\mathcal{E}_{\text{M}^{z+}/\text{M}}. \quad (\text{X.99})$$

Или для 298,15 К

$$\Delta_r G^0_{(\text{X.39})}(298, 15 \text{ K}) = 96\,487 z \mathcal{E}^0_{\text{M}^{z+}/\text{M}}. \quad (\text{X.100})$$

В соответствии с уравнением (X.39) можно записать  $\Delta_r G^0_{(\text{X.39})}(298, 15 \text{ K}) = \Delta_f G^0(\text{M}^{z+}, \text{p-р; H}_2\text{O, станд. с., 298, 15 K}) +$

$$\begin{aligned} & + \frac{z}{2} \Delta_f G^0(\text{H}_2, \text{г, 298, 15 K}) - \Delta_f G^0(\text{M, к, 298, 15 K}) - \\ & - z\Delta_f G^0(\text{H}^+, \text{p-р; H}_2\text{O, станд. с., 298, 15 K}). \end{aligned} \quad (\text{X.101})$$

Но по условиям выбора стандартного состояния

$$\Delta_f G^0(\text{H}_2, \text{г, 298, 15 K}) = 0; \quad \Delta_f G^0(\text{M, к, 298, 15 K}) = 0$$

и

$$\Delta_f G^0(\text{H}^+, \text{p-р; H}_2\text{O, станд. с., 298, 15 K}) = 0. \quad (\text{X.102})$$

При этих условиях уравнение (X.101) переходит в

$$\Delta_r G^0_{(\text{X.39})}(298, 15 \text{ K}) =$$

$$\equiv \Delta_f G^0 (M^{z+}, p-p; H_2O, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}). \quad (\text{X.103})$$

Или, подставляя в (X.103) значения (X.100),

$$\Delta_f G^0 (M^{z+}, p-p; H_2O, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) = 96 487 z \frac{z}{M} \quad (\text{X.104})$$

Соотношение (X.104) лежит в основе экспериментального определения стандартного изобарного потенциала образования иона в растворе потенциометрическим методом.

Так был определен стандартный изобарный потенциал образования:

иона висмута

$$\begin{aligned} \Delta_f G^0 (Bi^{3+}, p-p; H_2O, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) &= \\ &= 96 487 \cdot 3 \cdot 0,3166 = 91,64 \text{ кДж/моль}; \end{aligned}$$

иона свинца

$$\begin{aligned} \Delta_f G^0 (Pb^{2+}, p-p; H_2O, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) &= \\ &= 96 487 \cdot 2 (-0,1411) = -27,23 \text{ кДж/моль}; \end{aligned}$$

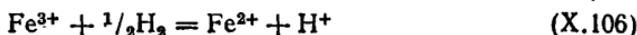
иона олова

$$\begin{aligned} \Delta_f G^0 (Sn^{2+}, p-p; H_2O, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) &= \\ &= 96 487 \cdot 2 (-0,1264) = -24,39 \text{ кДж/моль и др.} \end{aligned}$$

Аналогичным путем рассчитываются изобарные потенциалы образования ионов одного элемента в разных степенях окисления, например ионов  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и др. В равновесии с металлическим железом находятся ионы  $Fe^{2+}$ , поэтому изобарный потенциал образования этих ионов рассчитывается непосредственно по уравнению (X.100):

$$\begin{aligned} \Delta_f G^0 (Fe^{2+}, p-p; H_2O, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) &= \\ &= 96 487 \cdot 2 (-0,4089) = -78,91 \text{ кДж/моль.} \quad (\text{X.105}) \end{aligned}$$

Для стандартного электродного потенциала пары  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  получена величина  $E_{298,15}^0 = 0,771 \text{ В}$ , которая характеризует процесс



Изменение изобарного потенциала в этом процессе в соответствии с (X.96) равно

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{(\text{X.106})}^0 (298, 15 \text{ K}) &= -nFE_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = \\ &= -96 487 \cdot 0,771 = -74,39 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Тогда

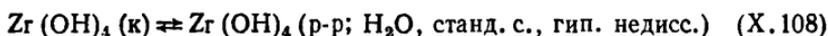
$$\Delta_f G^0_{(X.106)}(298, 15 \text{ K}) = \Delta_f G^0 (\text{Fe}^{2+}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) - \Delta_f G^0 (\text{Fe}^{3+}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}). \quad (\text{X.107})$$

Отсюда получаем

$$\begin{aligned} & \Delta_f G^0 (\text{Fe}^{3+}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) = \\ & = \Delta_f G^0 (\text{Fe}^{2+}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) - \Delta_f G^0_{(X.106)}(298, 15 \text{ K}) = \\ & = -78,91 - (-74,39) = -4,52 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Изобарный потенциал образования иона может быть также рассчитан по данным о растворимости какого-либо соединения, содержащего исследуемый ион. Так был рассчитан, например, изобарный потенциал образования иона  $\text{Zr}^{4+}$ . В связи со сложностью и своеобразием химического поведения соединений циркония (IV) в водном растворе до последнего времени не был окончательно решен вопрос о формах существования этого иона в растворе. Тем не менее имеющийся в литературе материал по растворимости ряда соединений циркония и по устойчивости его гидроксо- и фторидных комплексов позволяет сделать в настоящее время ряд достаточно обоснованных термодинамических расчетов.

Численные значения констант устойчивости гидроксо-комплексов циркония дают основания представить процесс растворения гидроксида циркония в разбавленном растворе КОН следующей схемой:



Изменение изобарного потенциала в этом процессе равно

$$\begin{aligned} \Delta_f G^0_{(X.108)}(298, 15 \text{ K}) &= -5,7060 \lg K_s = -5,7060 (-3,90) = \\ &= 22,25 \text{ кДж/моль} (K_s - \text{константа равновесия}). \end{aligned}$$

Откуда

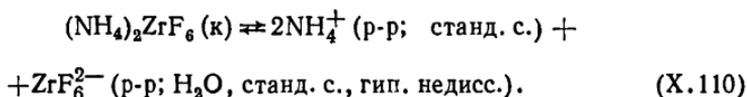
$$\begin{aligned} & \Delta_f G^0 (\text{Zr}^{4+}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) = \\ & = \Delta_f G^0_{(X.108)}(298, 15 \text{ K}) + \Delta_f G^0 [\text{Zr}(\text{OH})_4, \text{к}, 298, 15 \text{ K}] + \\ & \quad + RT \ln \beta^0_{\text{Zr}(\text{OH})_4} - \\ & \quad - 4\Delta_f G^0 (\text{OH}^-, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}), \quad (\text{X.109}) \end{aligned}$$

где  $\beta^0_{\text{Zr}(\text{OH})_4}$  — константа устойчивости  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ .

При подстановке численных значений в (X.109) получаем

$$\begin{aligned} \Delta_f G^0 (\text{Zr}^{4+}, \text{p-р}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) &= \\ &= 22,25 - 1489,17 + 5,7060 \cdot 55,93 - 4(-157,32) = \\ &= -518,5 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Другой путь расчета этой величины основан на данных по растворимости фторидов циркония и по устойчивости его фторидных комплексов. Растворимость  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  в воде при 298,15 К составляет 1,05 М. Расчет равновесного состава раствора по константам устойчивости фторидных комплексов циркония показал, что свыше 99,5% циркония находится в виде комплекса  $\text{ZrF}_6^{2-}$ , а доля гидролизированных частиц не превышает  $10^{-10}\%$ . Поэтому уравнение реакции растворения соли в воде можно записать следующим образом:



Изменение изобарного потенциала в процессе (X.110) рассчитывается по уравнению

$$\Delta_r G_{(\text{X.110})}^0 (298, 15 \text{ K}) = -RT \ln [4 (m\gamma_{\pm})^3]. \quad (\text{X.111})$$

Коэффициент активности 1М  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  принимаем равным коэффициенту активности 1М  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и получаем  $\Delta_r G_{(\text{X.110})}^0 (298, 15 \text{ K}) = -5,7060 \lg [4 (1,05 \cdot 0,189)^3] = 8,59 \text{ кДж/моль}$ .

Далее

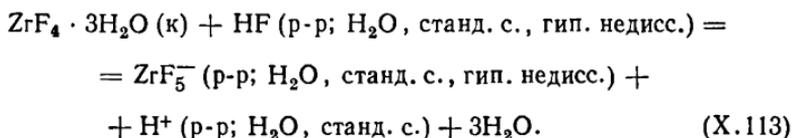
$$\begin{aligned} \Delta_f G^0 (\text{Zr}^{4+}, \text{p-р}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) &= \Delta_r G_{(\text{X.110})}^0 (298, 15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_f G^0 [(\text{NH}_4)_2 \text{ZrF}_6, \text{к}, 298, 15 \text{ K}] - \\ &- 2\Delta_f G^0 (\text{NH}_4^+, \text{p-р}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) + RT \ln \beta_{\text{ZrF}_6^{2-}}^0 - \\ &- 6\Delta_f G^0 (\text{F}, \text{p-р}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}), \end{aligned} \quad (\text{X.112})$$

где  $\beta_{\text{ZrF}_6^{2-}}^0$  — константа устойчивости  $\text{ZrF}_6^{2-}$ .

Подставляем в (X.112) численные значения:

$$\begin{aligned} \Delta_f G^0 (\text{Zr}^{4+}, \text{p-р}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) &= 8,59 - 2569,06 - \\ &- 2(-79,50) + 5,706 \cdot 37,31 - 6(-277,69) = -522,4 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Можно воспользоваться также данными по растворимости тригидрата тетрафторида циркония  $ZrF_4 \cdot 3H_2O$  в водном растворе  $HF$  концентрации 6,75 М. При этой концентрации  $HF$  состав донной фазы отвечает формуле  $ZrF_4 \cdot 3H_2O$ , растворимость соли при 298,15 К составляет 1,4 моль/л. Расчет равновесного состава раствора показал, что свыше 99,9% циркония связано в комплекс  $ZrF_5^-$  и уравнение реакции растворения следует представить как



Изменение изобарного потенциала в процессе (X.113) равно

$$\begin{aligned} \Delta_f G^0_{(X.113)}(298, 15 \text{ К}) = -5,706 \lg \frac{m^2 \gamma_{\pm}^2}{[HF] \gamma_{\pm HF}} a_{H_2O}^3 = \\ = 7,66 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \Delta_f G^0 (Zr^{4+}, \text{р-р; } H_2O, \text{станд. с., } 298, 15 \text{ К}) = \Delta_f G^0_{(298, 15 \text{ К}) (X.113)} + \\ + \Delta_f G^0 (ZrF_4 \cdot 3H_2O, \text{к, } 298, 15 \text{ К}) + \\ + \Delta_f G^0 (HF, \text{р-р; } H_2O, \text{станд. с., гип. недисс., } 298, 15 \text{ К}) - \\ - 3 \Delta_f G^0 (H_2O, \text{ж, } 298, 15 \text{ К}) + RT \ln \beta_{ZrF_5^-}^0 - \\ - 5 \Delta_f G^0 (F^-, \text{р-р; } H_2O, \text{станд. с., } 298, 15 \text{ К}). \end{aligned} \quad (X.114)$$

Находим численное значение:

$$\begin{aligned} \Delta_f G^0 (Zr^{4+}, \text{р-р; } H_2O, \text{станд. с., } 298, 15 \text{ К}) = 7,66 - 2528,0 + \\ + (-295,2) - 3(-237,25) + 5,706 \cdot 33,86 - 5(-277,7) = \\ = -522,3 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Результаты расчета по трем независимым реакциям дали совпадающие результаты в пределах 4 кДж/моль. Наиболее вероятным будет, очевидно, среднее арифметическое этих величин:

$$\Delta_f G^0 (Zr^{4+}, \text{р-р; } H_2O, \text{станд. с., } 298, 15 \text{ К}) = -521,1 \text{ кДж/моль}.$$

## 6. ЭНТРОПИЯ ИОНА В РАСТВОРЕ

При известных энтальпии и энергии Гиббса образования иона его энтропия рассчитывается по величине  $\Delta S$  в процессе типа (X.39), которую находят, решая (X.1) относительно  $\Delta_f S^0(298,15 \text{ K})$ :

$$\Delta_f S^0(298,15 \text{ K}) = [\Delta_f H^0(298,15 \text{ K}) - \Delta_f G^0(298,15 \text{ K})]/298,15. \quad (\text{X.115})$$

Энтропия иона  $M^{z+}$  будет равна

$$\begin{aligned} S^0(M^{z+}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f S^0(298,15 \text{ K}) + S^0(M, \text{к}, 298,15 \text{ K}) + \\ + zS^0(\text{H}^+, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ K}) - \\ - z/2S^0(\text{H}_2, \text{г}, 298,15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (\text{X.116})$$

Входящие в это уравнение энтропии  $S^0(M, \text{к}, 298,15 \text{ K})$  и  $S^0(\text{H}_2, \text{г}, 298,15 \text{ K})$ , определяются из экспериментальных данных по теплоемкости или молекулярным постоянным, а  $S^0(\text{H}^+, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ K})$  принята равной нулю в соответствии с выбором стандартного состояния. Однако таким путем может быть рассчитана любая из трех величин, входящих в уравнение (X.1), если две другие будут известны — например, нередко рассчитывают  $\Delta_f G^0(298,15 \text{ K})$  по данным о  $\Delta_f H^0(298,15 \text{ K})$  и  $S^0(298,15 \text{ K})$  или находят  $\Delta_f H^0(298,15 \text{ K})$ , когда известны  $\Delta_f G^0(298,15 \text{ K})$  и  $S^0(298,15 \text{ K})$ .

Для независимого расчета энтропии иона могут быть использованы экспериментальные данные по температурному коэффициенту ЭДС цепи типа (X.97). В соответствии с уравнением (IX.29)

$$\Delta_r S = 96\,487n(dE/dT)_p, \quad (\text{X.117})$$

где  $\Delta_r S$  — изменение энтропии при протекании реакции в гальваническом элементе. Энтропии остальных участников реакции известны, поэтому расчет энтропии иона затруднений не вызывает.

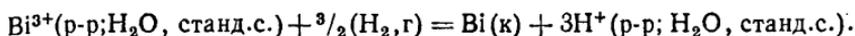
Например, для температурной зависимости стандартной ЭДС цепи



было получено:  $E^0 = 0,40694 - 7,68 \cdot 10^{-4}T + 1,57 \cdot 10^{-6}T^2$ . Отсюда при 298,15 K:  $(\partial E^0/\partial T)_p = -7,68 \cdot 10^{-4} + 2 \cdot 1,57 \cdot 10^{-6} \times 298,15 = 1,68 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}$ . Подставляем это значение в (X.117) и рассчитываем  $\Delta_r S^0(298,15 \text{ K})$ :

$$\Delta_r S^0(298,15\text{ K}) = 96\,487 \cdot 3 \cdot 1,68 \cdot 10^{-4} = 48,630 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}).$$

Это изменение энтропии характеризует процесс, протекающий в гальваническом элементе (X.118):

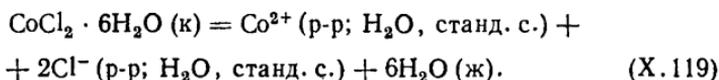


Следовательно,

$$\begin{aligned} S^0(\text{Bi}^{3+}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд.с.}, 298,15\text{ K}) &= S^0(\text{Bi}, \text{к}, 298,15\text{ K}) + \\ + 3S^0(\text{H}^+, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд.с.}, 298,15\text{ K}) &- \frac{3}{2}S^0(\text{H}_2, \text{г}, 298,15\text{ K}) - \\ - \Delta_r S^0(298,15\text{ K}) &= 56,90 + 0 - \frac{3}{2} \cdot 130,52 - 48,30 = - \\ &- 187,5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}). \end{aligned}$$

Независимый расчет энтропии иона  $\text{Bi}^{3+}$  как третьей величины с использованием уравнения (X.115) дает  $\Delta_f S^0(298,15\text{ K}) = (78\,032 - 91\,630)/298,15 = -45,61 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$ . Откуда  $S^0(\text{Bi}^{3+}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд.с.}, 298,15\text{ K}) = -184,5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$ . Совпадение обоих значений вполне удовлетворительное.

Энтропия иона нередко рассчитывается также из данных по растворимости и энтальпии растворения. Например, энтропия иона  $\text{Co}^{2+}$  может быть рассчитана по изменению энтропии в процессе



Стандартное изменение энтропии в этом процессе равно

$$\begin{aligned} \Delta_r S^0_{(\text{X.119})}(298,15\text{ K}) &= \Delta_r H^0_{(\text{X.119})}(298,15\text{ K})/298,15 + \\ + R \ln 4m^3 \gamma_{\pm}^3 a_{\text{H}_2\text{O}}^6 &. \end{aligned} \quad (\text{X.120})$$

где  $m$  — моляльность;  $\gamma_{\pm}$  — коэффициент активности хлорида кобальта в насыщенном водном растворе при 298,15 K;  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  — активность воды в этом растворе.

По справочным данным  $\Delta_r H^0_{(\text{X.120})}(298,15\text{ K}) = 8,117 \text{ кДж}/\text{моль}$ ,  $m = 4,50 \text{ моль}/\text{на } 1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$ ;  $\gamma_{\pm} = 2,61$ ;  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,625$ . При подстановке этих значений в (X.120) получаем  $\Delta_r S^0_{(\text{X.120})}(298,15\text{ K}) = 76,65 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$ . Откуда энтропия иона кобальта равна

$$\begin{aligned} S^0(\text{Co}^{2+}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд.с.}, 298,15\text{ K}) &= \Delta_r S^0_{(\text{X.119})}(298,15\text{ K}) - \\ - 2S^0(\text{Cl}^-, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}; \text{станд.с.}, 298,15\text{ K}) &- 6S^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298,15\text{ K}) + \\ + S^0(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{к}, 298,15\text{ K}) &= 76,65 - 2 \cdot 56,53 - 6 \cdot 70,08 + \end{aligned}$$

$$+ 346,4 = - 110,5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Стандартная энтропия иона в растворе связана простыми соотношениями с основными характеристиками ионов — их зарядом и радиусом. Известно, например, уравнение Капустинского

$$S = A + B/r, \quad (\text{X.121})$$

где  $A$  и  $B$  — эмпирические постоянные, не меняющиеся в ряду ионов одинакового заряда;  $r$  — радиус иона.

Уравнение Латимера — Пауэлла имеет вид

$$S^0(298,15 \text{ К}) = \frac{3}{2} R \ln A_r - 1130z/(r+x)^2 + 155, \quad (\text{X.122})$$

где  $A_r$  — атомная масса элемента;  $z$  — заряд иона;  $r$  — его радиус;  $x$  — постоянная, равная 2 для положительных ионов и 1 для отрицательных.

Хотя погрешность уравнения (X.122) часто не превышает погрешности экспериментальных значений энтропии водных ионов, но у некоторых высокозарядных ионов (трех- и четырех) расхождение может достигать 40 Дж/(моль·К) и более. Неплохие результаты можно ожидать от метода разностей, предложенного Сиборгом и Кацем. Если  $S^0_{\text{ст}}$  — энтропия стандартного иона, численное значение которой хорошо известно, а  $S^0_x$  — энтропия исследуемого иона, то, записав (X.122) для  $S^0_{\text{ст}}$  и  $S^0_x$  и взяв их разность, получим

$$S^0_x = S^0_{\text{ст}} + 1130z \left[ \frac{1}{(r_{\text{ст}} + x)^2} - \frac{1}{(r_x + x)^2} \right] - \frac{3}{2} R \ln \frac{A_{\text{ст}}}{A_x}. \quad (\text{X.123})$$

Надежность величины  $S^0_x$  увеличится, если в качестве стандарта использовать энтропии нескольких ионов. Можно применить также графический метод, основанный на уравнении (X.122), согласно которому зависимость  $S^0 - \frac{3}{2} R \ln A$  от  $1/(r+x)^2$  должна быть линейной. Энтропию определяемого иона получают непосредственно из графика по величине  $1/(r+x)^2$ .

## 7. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИОНА В РАСТВОРЕ

Экспериментальные данные по теплоемкости растворов электролитов во многих случаях имеют достаточно высокую точность в широкой области концентраций, что позволяет провести вполне строгую термодинамическую обработку и получить парциальные молярные теплоем-

кости компонентов раствора. Экстраполяция парциальных молярных теплоемкостей на бесконечное разведение обычно производится на основе правила Мэсона — Россини [уравнение (V.29)]. Для разделения  $\bar{C}_p^0$  электролита на ионные составляющие предложено несколько способов.

Наряду с системой теплоемкостей водных ионов, в которой принято  $\bar{C}_p^0(\text{H}^+, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}) = 0$ , известны системы, в основе которых находится условие  $\bar{C}_p^0(\text{K}^+, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}) = \bar{C}_p^0(\text{Cl}^-, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.})$ , или  $\bar{C}_p^0(\text{NH}_4^+, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}) = \bar{C}_p^0(\text{Cl}^-, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.})$ , или  $\bar{C}_p^0(\text{Cs}^+, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}) = \bar{C}_p^0(\text{I}^-, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.})$ , а также система, в которой принято  $\bar{C}_p^0(\text{Cl}^-, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}) = 33,5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$  при 298,15 К. Вполне понятно, что теплоемкость электролита при бесконечном разведении, полученная суммированием теплоемкостей отдельных ионов, будет оставаться одной и той же независимо от способа деления на ионные составляющие.

С увеличением заряда и радиуса теплоемкость водных ионов уменьшается, т. е. отрицательные величины возрастают, а положительные уменьшаются. Для такой зависимости Капустинский и сотрудники предложили уравнение

$$\bar{C}_p = A/r - Bz,$$

где  $A$  и  $B$  — положительные константы;  $r$  — радиус водного иона, отличающийся от кристаллографического на 0,028 нм («+» для катионов и «-» для анионов);  $z$  — заряд иона.

Для шкалы теплоемкостей, в которой  $\bar{C}_p^0(\text{Cs}^+, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}) = \bar{C}_p^0(\text{I}^-, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}) = -66,1 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ , уравнение имеет вид

$$\bar{C}_p = 116/r - 130z. \quad (\text{X.124})$$

Погрешность уравнения (X.124) близка к погрешности экспериментальных величин.

## 8. ТЕРМОДИНАМИКА ИОННОЙ СОЛЬВАТАЦИИ

Процессом сольватации ионов принято называть процесс перехода иона из газообразного состояния в раствор при постоянных давлении и температуре:



Предполагается, что в газе ион находится при давлении  $1,0133 \cdot 10^5$  Па (1 атм), 298,15 К, а в растворе — при 298,15 К и концентрации 1 моль/1000 г растворителя в состоянии гипотетического стандартного раствора, т. е. когда коэффициент активности растворенного вещества равен единице. Изменение энтальпии, энергии Гиббса и энтропии в процессе (X.125) называют соответственно энтальпией, энергией Гиббса и энтропией сольватации.

О сольватации ионов в том смысле, в каком этот термин понимается сейчас, впервые говорил И. А. Каблуков в 1881 г. Ланге и Мищенко, разрабатывая термодинамику ионной сольватации, провели строгое разграничение между так называемыми химическими и реальными энергетическими эффектами сольватации. При термохимических расчетах, основанных на использовании энергии решеток и теплот растворения, получаются химические теплоты и энергии Гиббса сольватации, которые непосредственно отражают взаимодействие иона с растворителем.

При вычислениях, опирающихся на измерения электродных потенциалов, в процесс сольватации включается эффект прохождения ионом дополнительного скачка потенциала на границе раствор — газ. Изучение этого скачка представляет интерес для решения ряда проблем электрохимии и теории растворов, например, при анализе проблемы абсолютных потенциалов. Если рассматривать энергетические эффекты сольватации соли в целом, т. е. и катиона, и аниона, то разница между химическими и реальными эффектами сольватации исчезает.

В случае водных растворов изменение энтальпии в процессе (X.125) (энтальпия гидратации) может быть вычислено по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_r H^{M^{z+}} &= \Delta_f H^0 (M^{z+}, p-p; H_2O, \text{станд. с.}, 298,15 \text{ К}) - \\ &- \Delta_f H^0 (M^{z+}, г, 298,15 \text{ К}). \end{aligned} \quad (\text{X.126})$$

В современных термохимических справочниках для энтальпий образования ионов в водном растворе приводятся значения, вычисленные исходя из условно принятой за нуль теплоты образования протона в растворе. Учитывая конечную величину стандартной энтальпии образования водного протона, уравнение (X.126) можно переписать:

$$\begin{aligned} \Delta_h H^{M^{z+}} &= \Delta_f H^0 (M^{z+}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) - \\ &\quad - \Delta_f H^0 (M^{z+}, \text{г}, 298, 15 \text{ K}) + \\ &\quad + z \Delta_f H^0 (\text{H}^+, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (\text{X.127})$$

Поскольку экспериментальное исследование растворов, содержащих ионы только одного сорта, практически неосуществимо, энтальпия образования протона может быть рассчитана на основе какой-либо гипотезы или модели. Часто используется, например, допущение Ланге и Мищенко о примерном равенстве химических теплот гидратации однозарядных ионов цезия и иода. Обосновывается это допущение обычно асимметрией диполя молекулы воды, которая оценивается приблизительно в 0,025 нм, что почти в точности компенсирует разницу в радиусах ионов. Известны и другие способы деления энтальпии гидратации соли на ионные составляющие, как, например,  $\Delta_h H^{\text{K}^+} = \Delta_h H^{\text{F}^-}$  и др.

Энтальпия гидратации CsI может быть вычислена по уравнению, аналогичному (X.126):

$$\begin{aligned} \Delta_h H^{\text{CsI}} &= \Delta_f H^0 (\text{CsI}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) - \\ &\quad - \Delta_f H^0 (\text{Cs}^+, \text{г}, 298, 15 \text{ K}) - \Delta_f H^0 (\text{I}^-, \text{г}, 298, 15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (\text{X.128})$$

Подставляем в (X.128) численные значения:

$$\begin{aligned} \Delta_h H^{\text{CsI}} &= (-315,10 \pm 0,84) - (460,0 \pm 1,3) - (-195,02 \pm 0,25) = \\ &= -580,1 \pm 1,5 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Суммарную энтальпию гидратации электролита иногда рассчитывают по известному уравнению Фаянса:

$$\Delta_h H^{\text{CsI}} = \Delta_{\text{sol}} H_0 - U, \quad (\text{X.129})$$

где  $\Delta_{\text{sol}} H_0$  — первая интегральная энтальпия растворения CsI;  $U$  — его энергия решетки.

При подстановке в (X.129) численных значений получаем

$$\Delta_h H^{\text{CsI}} = (33,26 \pm 0,08) - (613,37 \pm 1,54) = -580,1 \pm 1,5 \text{ кДж/моль}.$$

В цезий-иодидной шкале

$$\Delta_h H^{\text{Cs}^+} = \Delta_h H^{\text{I}^-}. \quad (\text{X.130})$$

Поэтому

$$\Delta_h H^{\text{CsI}} = 2\Delta_h H^{\text{Cs}^+} = 2\Delta_h H^{\text{I}^-} = 580,1 \pm 1,5 \text{ кДж/моль}.$$

Отсюда

$$\Delta_h H^{Cs^+} = \Delta_h H^{I^-} = -290 \text{ кДж/моль.}$$

В связи с нестрогостью допущения (X.130) погрешность энтальпии гидратации отдельных ионов будет характеризоваться величиной, по-видимому, в несколько кДж/моль. По уравнению (X.127) находим теперь энтальпию образования водного протона:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0 (H^+, \text{p-p; H}_2\text{O, станд. с., 298,15 K}) = \\ = -290 - (-258,0) + 460,0 = 428 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

и получаем уравнение для расчета энтальпий гидратации ионов:

$$\begin{aligned} \Delta_h H^{z+} = \Delta_f H^0 (M^{z+}, \text{p-p; станд. с., 298,15 K}) - \\ - \Delta_f H^0 (M^{z+}, \text{г, 298,15 K}) + 428 z. \end{aligned} \quad (\text{X.131})$$

Таблица 32

Наиболее вероятные значения химических энтальпий гидратации при 298,15 К (в кДж/моль)

Ион	$\Delta_f H^0$ (p-p; H <sub>2</sub> O, станд. с., 298,15 K)	$\Delta_f H^0$ (г, 298, 15 K)	$-\Delta_h H^0$	Ион	$\Delta_f H^0$ (p-p; H <sub>2</sub> O, станд. с., 298,15 K)	$\Delta_f H^0$ (г, 298,15 K)	$-\Delta_h H^0$
Ag <sup>+</sup>	105,98	1022,11	488,1	I <sup>-</sup>	-56,90	-195,02	289,9
Al <sup>3+</sup>	-529,7	5483,97	4729,7	In <sup>3+</sup>	-132,55	5345,31	4193,9
Ba <sup>2+</sup>	-524,05	1660,46	1328,5	K <sup>+</sup>	-252,17	514,47	338,6
Be <sup>2+</sup>	-379,1	2993,23	2516,3	La <sup>3+</sup>	-707,1	3904,5	3327,6
Bi <sup>3+</sup>	78,03	5005,7	3643,7	Li <sup>+</sup>	-278,45	687,26	537,7
Br <sup>-</sup>	-121,50	-218,87	330,6	Mg <sup>2+</sup>	-467,4	2348,48	1959,9
Ca <sup>2+</sup>	-542,7	1925,85	1612,6	Mn <sup>2+</sup>	-220,16	2519,2	1883,4
Cd <sup>2+</sup>	-75,3	2623,54	1842,8	Na <sup>+</sup>	-240,29	610,53	422,8
Ce <sup>3+</sup>	-700,82	3963,9	3380,7	Ni <sup>2+</sup>	-53,14	2930,14	2127,3
Ce <sup>4+</sup>	-538,1	7514	6340,1	Pb <sup>2+</sup>	1,13	2373,37	1516,2
Cl <sup>-</sup>	-167,07	-233,64	361,4	Pd <sup>2+</sup>	173,2	3069,4	2040,2
Co <sup>2+</sup>	-55,15	2841,65	2040,8	Pr <sup>3+</sup>	-705,0	4002,0	3423,0
Co <sup>3+</sup>	94,1	6080,11	4702,0	Ra <sup>2+</sup>	-527,6	1659,79	1331,4
Cr <sup>2+</sup>	-138,9	2653,5	1936,4	Rb <sup>+</sup>	-251,12	491,24	314,4
Cr <sup>3+</sup>	-253,97	5648	4618,0	Sn <sup>2+</sup>	-7,62	2434,88	1586,5
Cs <sup>+</sup>	-258,03	460,03	290,1	Sn <sup>4+</sup>	-2,43	9323,2	7613,6
Cu <sup>+</sup>	72,17	1089,39	589,2	Sr <sup>2+</sup>	-556,47	1802,9	1503,4
Cu <sup>2+</sup>	65,69	3054,03	2132,3	Th <sup>4+</sup>	-782,4	9290,15	8360,6
F <sup>-</sup>	-334,72	-259,70	503,0	Tl <sup>+</sup>	5,52	776,68	343,2
Fe <sup>2+</sup>	-94,89	2752,2	1991,1	Tl <sup>3+</sup>	201,3	5639,2	4153,9
Fe <sup>3+</sup>	-45,56	5714,9	4476,5	Tm <sup>3+</sup>	-705,00	4297	3718,0
Ga <sup>3+</sup>	-214,2	58,16	4746,2	Yb <sup>3+</sup>	-674,9	4381	3771,4
Hf <sup>4+</sup>	-628,81	8217	7133,8	Zn <sup>2+</sup>	-153,64	2782,74	2080,9
Hg <sup>2+</sup>	173,47	2890,52	1861,1	Zr <sup>4+</sup>	-607,39	8091,9	6987,3

Рассчитанные по уравнению (X.131) энтальпии гидратации некоторых ионов приведены в табл. 32.

Химические энтропии гидратации вычисляются по уравнению

$$\Delta_h S^{M^{z+}} = S^0(M^{z+}, p-p; H_2O, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) - \\ - S^0(M^{z+}, r, 298, 15 \text{ K}) + R \ln 24,45, \quad (\text{X.132})$$

где слагаемое  $R \ln 24,45$  введено для учета различия в стандартных состояниях иона в газе (1 моль на 24,45 л) и в растворе (1 моль/1000 г воды). Численное значение этого члена равно 26,57 Дж/(моль·К), поэтому уравнение (X.132) может быть записано так:

$$\Delta_h S^{M^{z+}} = S^0(M^{z+}, p-p; H_2O, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) - \\ - S^0(M^{z+}, r, 298, 15 \text{ K}) + 26,57. \quad (\text{X.133})$$

Рассчитанные по уравнению (X.133) значения химических энтропий гидратации отдельных ионов приведены в табл. 33.

Для перехода от условных энтропий водных ионов, отнесенных к  $S^0(H^+, p-p; H_2O, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) = 0$ , к «абсолютным» величинам необходимо учесть стандартную энтропию протона в соответствии с (X.116):

$$S^0(M^{z+}, p-p; H_2O, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K})(\text{абс}) = \\ = S^0(M^{z+}, p-p; H_2O, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K})(\text{отн}) + \\ + zS^0(H^+, p-p; H_2O, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}). \quad (\text{X.134})$$

Конузэй и Бокрис показали, что наиболее вероятной величиной стандартной энтропии иона водорода в водном растворе является  $S^0(H^+, p-p; H_2O, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) = -20,9$  Дж/(моль·К). При необходимости перейти от относительных энтропий водных ионов к «абсолютным» следует к соответствующим значениям в табл. 33 в случае катиона алгебраически прибавить  $z(-20,9$  Дж/(моль·К)), а в случае аниона вычесть  $z(-20,9)$ .

В последнем столбце табл. 33 даны наиболее вероятные значения изменений энергии Гиббса при гидратации ионов ( $\Delta_h G^0$ ). Эти величины вычислялись по уравнению

$$\Delta_h G^0 = \Delta_h H^0 - 298,15 \Delta_h S^0, \quad (\text{X.135})$$

причем в расчете использовались  $\Delta_h S^0$  из табл. 33.

Наиболее вероятные значения энтропий и энергий Гиббса гидратации ионов при 298,15 К

Ион	$S^{\circ}$ (р-р; $H_2O$ , станд. с., 298,15, К), Дж/(моль·К)	$S^{\circ}$ (г, 298,15 К), Дж/(моль·К)	$-\Delta_f S^{\circ}$ (298,15 К), Дж/(моль·К)	$(\Delta_f G^{\circ}$ 298,15 К), кДж/моль
Ag <sup>+</sup>	72,63	167,11	67,9	467,8
Al <sup>3+</sup>	-301	149,87	424,3	4603,2
Ba <sup>2+</sup>	9,6	170,16	134,0	1288,6
Be <sup>2+</sup>	-129,3	136,23	239,0	2445,0
Bi <sup>3+</sup>	-184,5	175,44	333,4	3544,3
Br <sup>-</sup>	82,84	163,43	54,0	314,5
Ca <sup>2+</sup>	-56,1	154,81	184,3	1557,7
Cd <sup>2+</sup>	-70,92	167,70	212,1	1779,6
Ce <sup>3+</sup>	-209,6	185,31	368,3	3270,9
Ce <sup>4+</sup>	-294,76	170,41	438,6	6209,3
Cl <sup>-</sup>	56,74	153,30	70,0	340,5
Co <sup>2+</sup>	-105,4	178,78	257,6	1966,0
Co <sup>3+</sup>	-284,9	177,90	436,2	4571,9
Cr <sup>2+</sup>	42	158,07	89,5	1909,7
Cr <sup>3+</sup>	-278,7	169,62	421,8	4492,2
Cs <sup>+</sup>	132,84	169,79	10,4	287,0
Cu <sup>+</sup>	42,3	160,54	91,7	561,9
Cu <sup>2+</sup>	-97,1	175,48	246,0	2059,0
F <sup>-</sup>	-13,85	145,52	132,8	463,4
Fe <sup>2+</sup>	-117,40	177,23	268,1	1911,2
Fe <sup>3+</sup>	-270,91	173,85	418,2	4351,8
Ga <sup>3+</sup>	-330,1	161,63	465,2	4607,5
Hf <sup>4+</sup>	-465,68	173,47	612,6	6951,2
Hg <sup>2+</sup>	-25,1	174,89	173,4	1809,4
I <sup>-</sup>	106,7	169,62	36,4	279,1
In <sup>3+</sup>	-252,3	167,95	393,7	4076,5
K <sup>+</sup>	101,0	154,93	27,4	330,4
La <sup>3+</sup>	-220,1	170,33	363,9	3219,1
Li <sup>+</sup>	11,3	132,93	95,1	509,4
Mg <sup>2+</sup>	-136,8	148,57	258,8	1882,7
Mn <sup>2+</sup>	-62,3	173,64	209,4	1821,0
Na <sup>+</sup>	58,4	147,90	62,9	404,1
Ni <sup>2+</sup>	-125,9	177,86	277,2	2044,7
Pb <sup>2+</sup>	18,4	175,31	130,3	1477,4
Pd <sup>2+</sup>	-104,1	166,98	244,5	1967,3
Pr <sup>2+</sup>	-212,1	188,74	374,3	3311,4
Ra <sup>2+</sup>	54,4	176,40	95,4	1303,0
Rb <sup>+</sup>	120,5	164,26	17,2	309,3
Sn <sup>2+</sup>	-10,9	168,36	152,7	1541,0
Sn <sup>4+</sup>	-225,9	168,36	367,7	7504,1
Sr <sup>2+</sup>	-32,6	164,56	170,6	1452,5
Th <sup>4+</sup>	-418,4	176,69	568,5	8191,1
Tl <sup>+</sup>	126,2	175,10	22,3	336,6
Tl <sup>3+</sup>	-177,0	175,10	325,5	4056,9
Tm <sup>3+</sup>	-238,9	194,05	406,4	3596,8
Yb <sup>3+</sup>	-238,1	190,33	401,9	3652,1
Zn <sup>2+</sup>	-110,5	160,92	244,9	2007,4
Zr <sup>4+</sup>	-509,2	165,06	647,7	6794,2

Температурная зависимость изменения энергии Гиббса при гидратации характеризуется энтропией гидратации:

$$-\Delta_h S = \left( \frac{\partial \Delta_h G}{\partial T} \right)_p. \quad (\text{X.136})$$

Энтропия гидратации ионов отрицательна, поэтому в соответствии с (X.136) с ростом температуры энергия Гиббса гидратации будет становиться менее отрицательной. Зависимость энтальпии гидратации от температуры выражается уравнением Кирхгофа:

$$\left( \frac{\partial \Delta_h H}{\partial T} \right)_p = \Delta_h C_p = C_p^0 (M^{z+}, p-p; H_2O, \text{станд. с.}) - C_p (M^{z+}, г). \quad (\text{X.137})$$

Так как разделение теплоемкости растворенного электролита на ионные составляющие, как и разделение других термодинамических функций, остается до известной степени произвольным, более объективную характеристику величины гидратации  $\Delta_h C_p$  можно получить, если рассматривать гидратацию не отдельных ионов, а их смеси, отвечающей составу соединения:

$$\left( \frac{\partial \Delta_h H^{MX}}{\partial T} \right)_p = \Delta_h C_p = C_p^0 (MX, p-p; H_2O, \text{станд. с.}) - C_p (MX, г). \quad (\text{X.138})$$

Теплоемкость смеси, образованной одноатомными газообразными ионами, очевидно, равна  $\frac{5}{2} Rn = 20,78 n$ , где  $n$  — число ионов в молекуле соединения. Так, например, у щелочных галогенидов  $n=2$  и  $C_p^0 (MX, г) = 20,78 \cdot 2 = 41,56$  Дж/(моль·К); у галогенидов щелочноземельных металлов  $n=3$  и  $C_p (MX_2, г) = 20,78 \cdot 3 = 62,34$  Дж/(моль·К) и т. д.

Теплоемкости водных растворов электролитов при 298,15 К и бесконечном разведении, как уже отмечалось, отрицательны и, например, в ряду щелочных галогенидов изменяются от 38 Дж/(моль·К) у LiCl до -134,3 Дж/(моль·К) у CsI, у галогенидов щелочноземельных и других металлов величина  $\Delta_h C_p$  еще более отрицательна. Подставляя эти величины в (X.138), получаем, что при гидратации ионов, образующих щелочные галогениды при 298,15 К, изменение теплоемкости находится в пределах от  $(\Delta_h C_p) = -38 - 41,56 = -80$  Дж/(моль·К) у LiF до  $(\Delta_h C_p) = -143,3 - 41,56 = -176$  Дж/(моль·К) у CsI.

## РАВНОВЕСИЯ ПРОЦЕССОВ КИСЛОТНО- ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

При исследовании реакций в растворе коэффициенты активности обычно контролируются созданием постоянной ионной силы путем введения в раствор специальных «фоновых» или «поддерживающих» электролитов. Температуру устанавливают также постоянной, поскольку от нее зависят термодинамические свойства. Однако постоянство температуры и ионной силы нередко понимается по-разному. В одних работах постоянной считают температуру, если ее колебания не превышают 2—3°, а в других — термостатирование осуществляется с точностью  $\pm 0,01^\circ$  или выше. Точность поддержания заданного значения ионной силы также различна. Рассмотрим, какое влияние могут оказать колебания в постоянстве этих условий на точность определения констант равновесия в растворе.

### 1. ПОГРЕШНОСТИ ПРИ ПОДДЕРЖАНИИ ПОСТОЯННЫХ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИОННОЙ СИЛЫ

Оценить влияние колебаний температуры можно на основании уравнения изобары реакции. Пренебрегая температурной зависимостью  $\Delta H$  в интервале 1—2°, получаем

$$\Delta \lg K = \frac{\Delta H}{2,3RT^2} \Delta T, \quad (\text{XI.1})$$

где  $\Delta H$  — тепловой эффект реакции,  $\Delta \lg K$  — погрешность  $\lg K$ ;  $\Delta T$  — непостоянство температуры.

В табл. 34 приводятся рассчитанные по уравнению (XI.1) значения  $\Delta \lg K$  в зависимости от  $\Delta H$  и  $\Delta T$  при 298,15 К.

Из табл. 34 видно, например, что колебания температуры в  $\pm 0,01^\circ$  ( $\Delta T = 0,02$ ) практически не отражаются на точности определения констант устойчивости: даже при максимально возможном тепловом эффекте реакции в растворе (300 кДж/моль) погрешность  $\lg K$  характеризуется величиной 0,004. Термостатирование с

Погрешность логарифма константы устойчивости в зависимости от колебаний температуры и теплового эффекта реакции

$\Delta T, \text{K}$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$					
	4,00	20,0	40,0	80,0	210,0	300,0
0,01	0,00005	0,00025	0,0005	0,001	0,0025	0,0034
0,05	0,00024	0,00125	0,0024	0,0048	0,0125	0,0170
0,10	0,00048	0,0025	0,0048	0,0096	0,025	0,034
0,50	0,0024	0,0125	0,024	0,048	0,125	0,170

точностью  $\pm 0,05^\circ$  ( $\Delta T = 0,1^\circ$ ) с этой точки зрения является вполне достаточным для подавляющего большинства реакций в растворе, так как величина теплового эффекта сравнительно редко превышает 80 кДж/моль, и, следовательно,  $\Delta \lg K = 0,01$ . Колебания температуры в  $0,5^\circ$  являются недопустимыми, по-видимому, во многих случаях.

Однако эти рекомендации справедливы лишь при условии, что температурный коэффициент метода определения равновесных концентраций пренебрежимо мал по сравнению с температурным коэффициентом константы устойчивости. Группа потенциметрических методов при всем их многообразии использует в качестве основного соотношения уравнение Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \tilde{a}. \quad (\text{XI.2})$$

Чтобы оценить, как будут влиять колебания температуры на величину измеряемой активности, необходимо решить уравнение (XI.2) относительно  $\ln \tilde{a}$  и продифференцировать полученное выражение по температуре при постоянном составе:

$$\left( \frac{\partial \ln \tilde{a}}{\partial T} \right)_p = \frac{nF}{R} \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{E - E^0}{T} \right)_p. \quad (\text{XI.3})$$

Учитывая независимость моляльности от температуры и соотношения (IX.30) и (IX.31), получаем

$$\left( \frac{\partial \ln \tilde{a}}{\partial T} \right)_p = - \frac{\bar{L}_2}{RT^2} \quad (\text{XI.4})$$

или для конечных приращений

$$\frac{\tilde{\Delta a}}{a} = -\frac{\bar{L}_2}{RT^2} \Delta T. \quad (\text{XI.5})$$

Величина  $\bar{L}_2$  в водных растворах с ионной силой 4—5, по-видимому, не превышает 20 кДж/моль, поэтому максимальная относительная погрешность в величине активности за счет термостатирования будет равна

$$\frac{\tilde{\Delta a}}{a} = \frac{20 \cdot 10^3 \Delta T}{8T^2} = 2,5 \cdot 10^3 \frac{\Delta T}{T^2}. \quad (\text{XI.6})$$

При 298,15 К и  $\Delta T = 0,1^\circ$  это составит

$$\frac{\tilde{\Delta a}}{a} = 2,5 \cdot 10^3 \frac{0,1}{9 \cdot 10^4} = 0,003 (0,3\%),$$

а при  $\Delta T = 0,2$ , т. е. колебаниях температуры в  $0,1^\circ$ , погрешность возрастет до 0,6%. С ростом температуры погрешность будет уменьшаться в соответствии с (XI.6). Из этих оценок следует, что при проведении потенциометрических измерений термостатирование следует производить с точностью около  $\pm 0,1^\circ$ . Необходимую точность термостатирования для каждой исследуемой системы легко определить по уравнению (XI.5).

Спектрофотометрические методы определения констант устойчивости основаны на уравнении Ламберта — Бугера — Беера:

$$D = \epsilon l c. \quad (\text{XI.7})$$

Молярный коэффициент погашения  $\epsilon$ , как показывает опыт, в интервале  $1—2^\circ$  от температуры не зависит. Это означает, что необходимость термостатирования в спектрофотометрических измерениях вызывается лишь соображениями о влиянии температуры на константу равновесия. Под точностью термостатирования имеются в виду не только колебания температуры в каком-то данном опыте, но и воспроизводимость заданной температуры в параллельных опытах.

Ответ на вопрос, с какой точностью следует поддерживать фиксированное значение ионной силы, можно получить при анализе уравнений, связывающих константы устойчивости и ионную силу:

$$\lg \beta^0 = \lg \beta - \frac{0,5 \Delta z^2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}}; \quad (\text{XI.8})$$

$$\lg \beta^0 = \lg \beta - 0,5\Delta z^2 \left( \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2 I \right); \quad (\text{XI.9})$$

$$\lg \beta^0 = \lg \beta - 0,5\Delta z^2 \frac{I^{1/2}}{1 + 1,6I^{1/2}} + bI, \quad (\text{XI.10})$$

Уравнения (XI.8) — (XI.10) относятся к 298,15 К. Численные значения коэффициентов для других температур можно определить по табл. 16. Дифференцирование уравнений (XI.8) — (XI.10) дает:

$$d \lg \beta = 0,25\Delta z^2 \frac{dI}{I^{1/2} (1 + I^{1/2})^2}; \quad (\text{XI.11})$$

$$d \lg \beta = 0,5\Delta z^2 \left[ \frac{dI}{2I^{1/2} (1 + I^{1/2})^2} - 0,2 dI \right]; \quad (\text{XI.12})$$

$$d \lg \beta = 0,25\Delta z^2 \frac{dI}{I^{1/2} (1 + I^{1/2})^2} - b dI. \quad (\text{XI.13})$$

При исследовании в достаточно широком интервале значений ионной силы величина константы устойчивости, как известно, проходит через минимум. Эта особенность не передается уравнением (XI.8), но отражается уравнениями (XI.9) и (XI.10).

Переходя в (XI.12) к конечным приращениям, получаем

$$\Delta \lg \beta = 0,5\Delta z^2 \left[ \frac{1}{2I^{1/2} (1 + I^{1/2})^2} - 0,2 \right] \Delta I. \quad (\text{XI.14})$$

Решение уравнения (XI.14) показывает, что в области значений ионной силы около 0,60—0,65 производная  $d \lg \beta / dI$  близка к нулю, и, следовательно, при этих значениях ионной силы погрешность в  $\lg \beta$  за счет колебаний в величине ионной силы минимальна.

Из уравнения (XI.14) видно, что, чем выше разность квадратов зарядов участников реакции, тем «чувствительнее» константа устойчивости к погрешностям в значении ионной силы. В табл. 35 приводятся результаты некоторых расчетов.

Уравнение (XI.14) и данные табл. 35 показывают, например, что если погрешность  $\lg \beta$  не должна превышать 0,005, то при  $\Delta z^2 = 10$  и  $I = 0,4$  погрешность в величине ионной силы должна быть не больше 0,01. В качестве

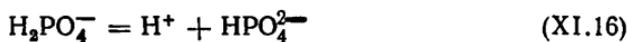
Погрешность логарифма константы устойчивости  
в зависимости от колебаний ионной силы ( $\Delta I$ )  
при различной величине  $I$  и  $\Delta z^2=10$

$I$	$\Delta I=0,01$	$\Delta I=0,10$	$I$	$\Delta I=0,01$	$\Delta I=0,10$
0,1	0,0358	0,358	0,5	0,0022	0,022
0,2	0,0165	0,165	0,6	0,00025	0,0025
0,3	0,0090	0,090	0,7	0,00115	0,0115
0,4	0,0048	0,048			

приближенной рекомендации можно принять, что точность установления ионной силы должна быть примерно  $\pm 0,0015$  в области  $I=0,1 \div 0,3$ ; примерно  $\pm 0,02$  в области  $I=0,3 \div 0,8$  и около  $\pm 0,05$  при более высоких значениях. При уменьшении  $\Delta z^2$  погрешность, с которой устанавливается ионная сила, естественно, может быть увеличена.

## 2. СТУПЕНЧАТЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРЕ

Ступенчатые равновесия обычно возникают при диссоциации многоосновных кислот и координационных соединений, имеющих координационное число, большее 1. Характерной является, например, схема ступенчатых равновесий в разбавленном растворе ортофосфорной кислоты:



или в растворе роданидных комплексов железа:



Константы, относящиеся к процессам типа (XI.15) — (XI.17), обычно называют константами диссоциации (или константами ионизации) кислоты:

$$K_{(XI.15)} = K_1 = \frac{a_{H^+} a_{H_2PO_4^{2-}}}{a_{H_3PO_4}} = \frac{[H^+] \gamma_{H^+} [H_2PO_4^-] \gamma_{H_2PO_4^{2-}}}{[H_3PO_4] \gamma_{H_3PO_4}}; \quad (XI.22)$$

$$K_3 = \frac{a_{H^+} a_{PO_4^{3-}}}{a_{HPO_4^{2-}}} = \frac{[H^+] \gamma_{H^+} [PO_4^{3-}] \gamma_{PO_4^{3-}}}{[HPO_4^{2-}] \gamma_{HPO_4^{2-}}}, \quad (XI.23)$$

где нижним индексом у  $K$  обозначена степень диссоциации (ионизации) кислоты, считая первой ступенью диссоциацию нейтральной молекулы.

Процессы типа (XI.18) — (XI.21) характеризуются константами нестойкости:

$$K_1 = \frac{a_{Fe^{3+}} a_{SCN^-}}{a_{FeSCN^{2+}}} = \frac{[Fe^{3+}] \gamma_{Fe^{3+}} [SCN^-] \gamma_{SCN^-}}{[FeSCN^{2+}] \gamma_{FeSCN^{2+}}}; \quad (XI.24)$$

$$K_4 = \frac{a_{Fe(SCN)_3} a_{SCN^-}}{a_{Fe(SCN)_4^-}} = \frac{[Fe(SCN)_3] \gamma_{Fe(SCN)_3} [SCN^-] \gamma_{SCN^-}}{[Fe(SCN)_4^-] \gamma_{Fe(SCN)_4^-}}, \quad (XI.25)$$

где нижний индекс у  $K$  показывает координационное число диссоциирующего комплекса.

Наряду с константами нестойкости в химии и термодинамике координационных соединений часто применяются константы устойчивости:

$$\kappa_1 = \frac{a_{FeSCN^{2+}}}{a_{Fe^{3+}} a_{SCN^-}} = \frac{[FeSCN^{2+}] \gamma_{FeSCN^{2+}}}{[Fe^{3+}] \gamma_{Fe^{3+}} [SCN^-] \gamma_{SCN^-}}; \quad (XI.26)$$

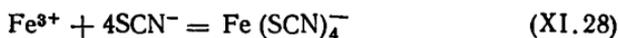
$$\kappa_4 = \frac{a_{Fe(SCN)_4^-}}{a_{Fe(SCN)_3} a_{SCN^-}} = \frac{[Fe(SCN)_4^-] \gamma_{Fe(SCN)_4^-}}{[Fe(SCN)_3] \gamma_{Fe(SCN)_3} [SCN^-] \gamma_{SCN^-}}. \quad (XI.27)$$

Константы устойчивости характеризуют процесс образования координационного соединения:



Нередко константы устойчивости называют также константами образования или константами комплексоности.

Во многих случаях используются не ступенчатые, а так называемые суммарные константы равновесия  $\beta$ , относящиеся в случае координационных соединений к образованию соединения из центрального иона и  $n$  лигандов:



$$\beta_4 = \frac{a_{\text{Fe}(\text{SCN})_4^-}}{a_{\text{Fe}^{3+}} a_{\text{SCN}^-}^4} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_4^-] \gamma_{\text{Fe}(\text{SCN})_4^-}}{[\text{Fe}^{3+}] \gamma_{\text{Fe}^{3+}} [\text{SCN}^-]^4 \gamma_{\text{SCN}^-}^4} \quad (\text{XI.29})$$

Очевидно

$$\beta_4 = \kappa_1 \kappa_2 \kappa_3 \kappa_4 \quad (\text{XI.30})$$

У координационных соединений состава 1:1 ступенчатая и суммарная константы устойчивости совпадают:

$$\beta_1 = \kappa_1 \quad (\text{XI.31})$$

Аналогичными суммарными константами диссоциации можно характеризовать равновесия в растворах многоосновных кислот:



$$K_{1-3} = \frac{a_{\text{H}^+}^3 a_{\text{PO}_4^{3-}}}{a_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{[\text{H}^+]^3 \gamma_{\text{H}^+}^3 [\text{PO}_4^{3-}] \gamma_{\text{PO}_4^{3-}}}{\text{H}_3\text{PO}_4 \gamma_{\text{H}_3\text{PO}_4}} \quad (\text{XI.33})$$

Здесь также

$$K_{1-3} = K_1 K_2 K_3 \quad (\text{XI.34})$$

Приведенные схемы химических реакций следует рассматривать лишь как краткие стенограммы. В действительности необходимо иметь в виду, что растворенные вещества сольватированы (в водном растворе гидрати-



$$\bar{n} = \frac{C_L^0 - [L]}{C_M^0}, \quad (\text{XI.40})$$

где  $C_L^0$  и  $C_M^0$  — общие концентрации лиганда и иона металла-комплексообразователя,  $[L]$  — равновесная концентрация лиганда.

Функция образования  $\bar{n}$  представляет собой отношение концентрации лиганда, связанного в комплекс, к общей концентрации иона-комплексообразователя. По физическому смыслу функция образования является своеобразным средним координационным числом и может изменяться от нуля, когда комплексообразования нет ( $C_L^0 = [L]$ ), до предельного максимального значения координационного числа. С константами устойчивости  $\bar{n}$  связана соотношением

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 [L] + 2\beta_2 [L]^2 + \dots + n\beta_n [L]^n}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n}. \quad (\text{XI.41})$$

Уравнение (XI.41) легко получается из (XI.40), если учесть, что

$$C_L^0 = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n] \quad (\text{XI.42})$$

$$C_M^0 = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n] \quad (\text{XI.43})$$

и выразить концентрацию частиц через константы устойчивости:

$$[ML_1] = \beta_1 [M][L]$$

$$[ML_2] = \beta_2 [M][L]^2 \quad (\text{XI.44})$$

.....

$$[ML]_n = \beta_n [M][L]^n.$$

Леден и ряд других исследователей широко используют функцию  $\Phi$ , представляющую собой отношение общей концентрации металла  $C_M^0$  к его равновесной концентрации:

$$\Phi = C_M^0 / [M]. \quad (\text{XI.45})$$

Вслед за Яцимирским эту функцию часто называют «закомплексованностью».

Подставляя (XI.43) в (XI.45), получаем

$$\Phi = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n. \quad (\text{XI.46})$$

Часто возникает необходимость определить долю комплекса, представляющую собой отношение концентрации данного комплекса ( $[MA_m]$ ) к общей концентрации металла в растворе ( $C_M^0$ ):

$$\alpha_m = [MA_m]/C_M^0. \quad (XI.47)$$

Связь между  $\alpha_m$  и константами устойчивости передается уравнением

$$\alpha_m = \frac{\beta_m [L]^m}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n}. \quad (XI.48)$$

Например, при  $m=2$  уравнение (XI.48) принимает вид

$$\alpha_2 = \frac{\beta_2 [L]^2}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2}. \quad (XI.49)$$

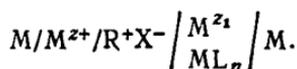
Функция образования, закомплексованность и доля данного комплекса связаны между собой математическими соотношениями. Например, из уравнений (XI.46) и (XI.48) следует:

$$\alpha_m = \beta_m [L]^m / \Phi. \quad (XI.50)$$

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ

Для определения констант устойчивости применяется большое число самых разнообразных методов исследования. Например, в известных таблицах Силлена упоминается свыше 30 экспериментальных методик. Подавляющее большинство работ по определению констант устойчивости выполнено с применением потенциометрических методов исследования. Широко распространены также методы спектрофотометрии, растворимости, полярографии, ионного обмена, экстракции и некоторые другие.

Наиболее старый вариант потенциометрического метода заключается в измерении ЭДС концентрационного элемента:



В одной из ячеек элемента находится раствор соли данного металла, а в другой — такой же раствор с добавкой лиганда. ЭДС ( $E$ ) цепи равна:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{\tilde{C}_M^0}{\tilde{C}_M}, \quad (\text{XI.51})$$

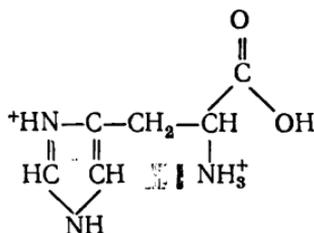
где  $\tilde{C}_M^0$  — общая концентрация соли металла, одинаковая в обеих ячейках;  $\tilde{C}_M$  — равновесная концентрация ионов металла в присутствии лиганда.

Под знаком логарифма в (XI.51) находится закомплексованность  $\Phi$ , следовательно,

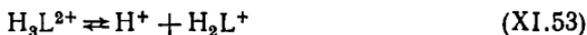
$$\ln \Phi = \frac{zF}{RT} E. \quad (\text{XI.52})$$

Значительно более широкое распространение в практике получил метод потенциометрического измерения рН, поскольку многие лиганды относятся к слабым кислотам или основаниям и равновесная концентрация продуктов диссоциации таких соединений в растворе зависит от рН.

В качестве одного из характерных примеров применения потенциометрического метода можно привести исследование равновесий в растворе гистидина и его комплексов с никелем или кобальтом. В достаточно кислых растворах ( $\text{pH} \leq 1$ ) гистидин существует в виде двухзарядного иона:



Обозначив эту частицу как  $\text{H}_3\text{L}^{2+}$ , схему кислотно-основных равновесий в таком растворе можно представить уравнениями:



В табл. 36 приводятся результаты потенциометрического титрования 0,0100 М моногидрохлорида гистидина при 298,15 К и ионной силе 0,2 (NaCl) раствором

0,1006 M NaOH, также содержащим 0,2 M NaCl для сохранения постоянной ионной силы раствора.

Т а б л и ц а 36

Потенциометрическое титрование 0,01 M моногидрохлорида гистидина гидроксидом натрия при 298,15 K (0,1 M NaOH)

$V_{\text{NaOH, мл}}$	pH	$[\text{H}_2\text{L}^+]/[\text{HL}^\pm]$	$pK_{\text{см}}$
0	4,23	—	—
0,20	5,11	9/1	6,06
0,40	5,45	8/2	6,05
0,60	5,72	7/3	6,09
0,80	5,88	6/4	6,06
1,00	6,08	5/5	6,08
1,20	6,27	4/6	6,09
1,40	6,46	3/7	6,09
1,60	6,70	2/8	6,10
1,80	7,05	1/9	6,10
2,00	7,90		
		$[\text{HL}^\pm]/[\text{L}^-]$	$pK_2(\text{см}) = 6,08 \pm 0,02$
2,20	8,22	9/1	9,17
2,40	8,57	8/2	9,17
2,60	8,78	7/3	9,15
2,80	8,98	6/4	9,16
3,00	9,14	5/5	9,14
3,20	9,32	4/6	9,14
3,40	9,55	3/7	9,18
3,60	9,78	2/8	9,18
3,80	10,17	1/9	9,22
			$pK_3(\text{см}) = 9,16 \pm 0,02$

Исходный раствор моногидрохлорид гистидина имел pH 4,2, поэтому доля частиц  $\text{H}_3\text{L}^{2+}$  в растворе была пренебрежимо мала и равновесие (XI.53) было практически целиком сдвинуто вправо. Выражение для константы диссоциации гистидина по схеме (XI.54)

$$K_{(\text{XI.54})} = \frac{[\text{H}^+][\text{HL}^\pm] \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HL}^\pm}}{[\text{H}_2\text{L}^+] \gamma_{\text{H}_2\text{L}^+}} \quad (\text{XI.56})$$

после логарифмирования и небольших преобразований принимает вид

$$pK_{(\text{XI.54})} = \text{pH} - \lg \frac{[\text{HL}^\pm]}{[\text{H}_2\text{L}^+] \gamma_{\text{H}_2\text{L}^+}} - \lg \frac{\gamma_{\text{HL}^\pm}}{\gamma_{\text{H}_2\text{L}^+}}, \quad (\text{XI.57})$$

где  $pK_{(\text{XI.54})} = -\lg K_{(\text{XI.54})}$ .

Величина рН определяется экспериментально, отношение  $[HL^\pm]/[H_2L^+]$  рассчитывается также из экспериментальных данных, а отношение  $\gamma_{HL^\pm}/\gamma_{H_2L^+}$  при постоянной ионной силе остается постоянным. По экспериментальным данным о рН раствора часто рассчитывают так называемую смешанную константу диссоциации или константу Бренстеда, которая представляет произведение активности иона водорода и концентрации остальных участников процесса диссоциации:

$$K_{2(\text{см})} = \frac{[H^+] \gamma_{H^+} [HL^\pm]}{[H_2L^+]} \quad (\text{XI.58})$$

или

$$pK_{2(\text{см})} = \text{pH} - \lg \frac{[HL^\pm]}{[H_2L^+]}. \quad (\text{XI.59})$$

Если  $C_{\text{His}}^0$  — исходная концентрация солянокислого гистидина, а  $C_{\text{NaOH}}^0$  — концентрация добавленной NaOH с учетом разбавления, то

$$C_{\text{His}}^0 = [H_2L^+] + [HL^\pm] \quad (\text{XI.60})$$

$$C_{\text{NaOH}}^0 = [HL^\pm] + [OH^-] - [H^+] \quad (\text{XI.61})$$

Диссоциация  $HL^\pm$  в области  $\text{pH} \leq 8$  пренебрежимо мала, поэтому  $[L^-]$  в уравнение баланса не включался. Слагаемое  $[H^+]$  в (XI.61) учитывает диссоциацию  $H_2L^+$  в равновесном растворе после добавления щелочи. Соотношение (XI.61) можно получить также на основании закона электронейтральности раствора, в соответствии с которым суммарная концентрация катионов в растворе должна быть равна суммарной концентрации анионов:

$$[Na^+] + [H^+] + [H_2L^+] = [OH^-] + [Cl^-] \quad (\text{XI.62})$$

так как  $[Na^+] = C_{\text{NaOH}}^0$ , а  $[Cl^-] = C_{\text{His}}^0$ , то

$$C_{\text{NaOH}}^0 = [OH^-] + C_{\text{His}}^0 - [H_2L^+] - [H^+] \quad (\text{XI.63})$$

Отсюда, принимая во внимание (XI.60), получаем (XI.61). Равновесную концентрацию  $[H_2L^+]$  находим путем подстановки (XI.61) в (XI.60):

$$[H_2L^+] = C_{\text{His}}^0 - [HL^\pm] = C_{\text{His}}^0 - C_{\text{NaOH}}^0 + [OH^-] - [H^+], \quad (\text{XI.64})$$

где  $C_{\text{His}}^0$  — общая концентрация гистидина;  $C_{\text{NaOH}}^0$  — общая концентрация NaOH. В области  $4 < \text{pH} < 8$  концентрации  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$  пренебрежимо малы, поэтому

$$[\text{H}_2\text{L}^+] = C_{\text{His}}^0 - C_{\text{NaOH}}^0 \quad (\text{XI.65})$$

а

$$[\text{HL}^\pm] = C_{\text{His}}^0 - [\text{H}_2\text{L}^+] = C_{\text{NaOH}}^0. \quad (\text{XI.66})$$

Для учета разбавления раствора при титровании исходные концентрации реагентов должны быть умножены на поправочный коэффициент  $V_{\text{исх}}/(V_{\text{исх}} + V)$ , где  $V_{\text{исх}}$  — исходный объем раствора для титрования,  $V$  — объем добавленного титранта. Рассчитанные по соотношениям (XI.59) — (XI.66) значения  $\text{p}K_{2(\text{см})}$  приводятся в табл. 36. Постоянство  $\text{p}K_{2(\text{см})}$  остается вполне удовлетворительным. Полученные таким же путем при других значениях ионной силы величины  $\text{p}K_{2(\text{см})}$  приведены ниже.

Дальнейшее добавление NaOH в раствор вызывает сдвиг равновесия (XI.55) в правую сторону. По данным о pH раствора может быть вычислена константа равновесия этого процесса:

$$K_{(\text{XI.55})} = \frac{[\text{H}^+][\text{L}^-] \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{L}^-}}{[\text{HL}^\pm] \gamma_{\text{HL}^\pm}}. \quad (\text{XI.67})$$

После логарифмирования получаем

$$\text{p}K_{(\text{XI.55})} = \text{pH} - \lg \frac{[\text{L}^-]}{[\text{HL}^\pm]} - \lg \frac{\gamma_{\text{L}^-}}{\gamma_{\text{HL}^\pm}}. \quad (\text{XI.68})$$

Здесь также сначала рассчитывается смешанная константа диссоциации:

$$K_{3(\text{см})} = \frac{[\text{H}^+] \gamma_{\text{H}^+} [\text{L}^-]}{[\text{HL}^\pm]}; \quad (\text{XI.69})$$

$$\text{p}K_{3(\text{см})} = \text{pH} - \lg \frac{[\text{L}^-]}{[\text{HL}^\pm]}. \quad (\text{XI.70})$$

Равновесные концентрации частиц  $\text{L}^-$  и  $\text{HL}^\pm$  вычисляем таким же методом, какой был использован для расчета концентраций при титровании по второй ступени.

В точке эквивалентности при pH 7,9 практически весь

гистидин существует в виде частично диссоциированно-го цвиттер-иона  $\text{HL}^\pm$ , поэтому

$$C_{\text{His}}^0 = [\text{HL}^\pm] + [\text{L}^-] \quad (\text{XI.71})$$

Щелочь расходуется на нейтрализацию  $\text{HL}^\pm$ , следовательно,

$$C_{\text{NaOH}}^0 = [\text{L}^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]. \quad (\text{XI.72})$$

При  $\text{pH} \geq 8$  концентрацией ионов  $\text{H}^+$  можно пренебречь, а если ограничиться растворами, у которых  $\text{pH} \leq 10$ , то можно пренебречь и концентрацией  $\text{OH}^-$ -ионов. Подставляя (XI.72) в (XI.71) с учетом сделанных оговорок, получаем

$$[\text{HL}^\pm] = C_{\text{His}}^0 - C_{\text{NaOH}}^0. \quad (\text{XI.73})$$

Значения  $\text{p}K_{3(\text{см})}$ , найденные по уравнению (XI.70), приводятся в табл. 36.

Постоянство величин  $\text{p}K_{3(\text{см})}$  здесь также вполне удовлетворительное.

<i>I</i>	0,2	0,5	1,0
$\text{p}K_{2(\text{см})}$	6,10	6,12	6,14
$\text{p}K_{3(\text{см})}$	9,16	9,16	9,19

Пренебрежение концентрациями  $\text{H}^+$ - или  $\text{OH}^-$ -ионов в уравнениях типа (XI.61) или (XI.72) не всегда бывает возможным. Для учета концентрации ионов водорода в уравнения этого типа иногда непосредственно подставляют величину активности ионов водорода, рассчитанную по экспериментальным данным о  $\text{pH}$  раствора, а для учета  $[\text{OH}^-]$  подставляют величину, рассчитанную по ионному произведению воды и активности ионов водорода.

Более точным является метод, когда в уравнения типа (XI.61) подставляют не активности, а концентрации  $\text{H}^+$ - или  $\text{OH}^-$ -ионов, рассчитываемые как

$$[\text{H}^+] = \frac{a_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{H}^+}} \quad \text{или} \quad [\text{OH}^-] = \frac{a_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{OH}^-}}. \quad (\text{XI.74})$$

Величину  $a_{\text{H}^+}$  находят из данных о  $\text{pH}$ , а коэффициенты активности рассчитывают по одному из уравнений [(XIII.103), (XIII.105) и (XIII.109)] или используют экспериментальные значения средних ионных коэффициентов активности кислот или оснований при соответствующем

щей ионной силе. Существуют и другие способы обработки результатов.

Константы устойчивости координационных соединений гистидина с ионами металлов могут быть рассчитаны из результатов потенциометрического титрования растворов, содержащих ион металла и солянокислый гистидин, раствором гидроксида натрия. В табл. 37 приведены результаты титрования 0,04 М раствора солянокислого гистидина, содержащего 0,01 М  $\text{NiCl}_2$ , подкисленный  $\text{HCl}$  и  $\text{NaCl}$  для создания постоянной ионной силы.

Т а б л и ц а 37

Потенциометрическое титрование 0,04 М солянокислого гистидина и 0,01 М  $\text{NiCl}_2$  гидроксидом натрия (0,1 М  $\text{NaOH}$ ) при 298,15 К и ионной силе 0,2 ( $\text{NaCl}$ )

$V_{\text{NaOH}}$ , мл	pH	$[\text{L}^-]$ , моль/л	$\bar{n}$	$V_{\text{NaOH}}$ , мл	pH	$[\text{L}^-]$ , моль/л	$\bar{n}$
0,20	3,61	$3,29 \cdot 10^{-10}$	0,0497	3,00	4,85	$5,11 \cdot 10^{-8}$	1,335
0,40	3,74	$5,77 \cdot 10^{-10}$	0,1330	3,20	4,94	$7,29 \cdot 10^{-8}$	1,422
0,60	3,84	$8,79 \cdot 10^{-10}$	0,2223	3,40	5,04	$1,08 \cdot 10^{-7}$	1,506
0,80	3,95	$1,40 \cdot 10^{-9}$	0,3123	3,60	5,10	$1,34 \cdot 10^{-7}$	1,597
1,00	4,00	$1,69 \cdot 10^{-9}$	0,4082	3,80	5,18	$1,81 \cdot 10^{-7}$	1,682
1,20	4,10	$2,56 \cdot 10^{-9}$	0,5005	4,00	5,24	$2,23 \cdot 10^{-7}$	1,771
1,40	4,17	$3,37 \cdot 10^{-9}$	0,5954	4,20	5,33	$3,12 \cdot 10^{-7}$	1,851
1,60	4,26	$4,87 \cdot 10^{-9}$	0,6890	4,40	5,42	$4,35 \cdot 10^{-7}$	1,928
1,80	4,34	$6,71 \cdot 10^{-9}$	0,7831	4,60	5,51	$6,03 \cdot 10^{-7}$	2,004
2,00	4,41	$8,82 \cdot 10^{-9}$	0,8780	4,80	5,60	$8,30 \cdot 10^{-7}$	2,077
2,20	4,50	$1,27 \cdot 10^{-8}$	0,9708	5,00	5,71	$1,23 \cdot 10^{-6}$	2,140
2,40	4,58	$1,74 \cdot 10^{-8}$	1,064	5,20	5,84	$1,96 \cdot 10^{-6}$	2,188
2,60	4,67	$2,50 \cdot 10^{-8}$	1,156	5,40	5,98	$3,19 \cdot 10^{-6}$	2,228
2,80	4,76	$3,58 \cdot 10^{-8}$	1,246				

Взаимодействие гистидина и иона  $\text{Ni}^{2+}$  протекает по уравнениям:



Кроме этих равновесий в растворе существуют и кислотно-основные равновесия (XI.54) и (XI.55). Равновесная концентрация лиганда может быть найдена на основании следующих соображений.

Общая концентрация ионов водорода в растворе вне зависимости от того, находятся ли они в связанном состоянии с лигандом или несвязанном, может быть представлена общими концентрациями взятых веществ:

$$C_{\text{H}^+}^0 = 2C_{\text{H}_2\text{LCl}}^0 + C_{\text{HCl}}^0 - C_{\text{NaOH}}^0 \quad (\text{XI.77})$$

Эта же концентрация ионов водорода может быть выражена через равновесные концентрации частиц, присутствующих в растворе:

$$C_{\text{H}^+}^0 = [\text{H}^+] + [\text{HL}^\pm] + 2[\text{H}_2\text{L}^+] - [\text{OH}^-] \quad (\text{XI.78})$$

Учитывая (XI.58) и (XI.69), уравнение можно переписать:

$$C_{\text{H}^+}^0 = [\text{H}^+] + \frac{[\text{H}^+] \gamma_{\text{H}^+} [\text{L}^-]}{K_{3(\text{см})}} + 2 \frac{[\text{H}^+]^2 \gamma_{\text{H}^+}^2 [\text{L}^-]}{K_{2(\text{см})} K_{3(\text{см})}} - [\text{OH}^-] \quad (\text{XI.79})$$

Или, после небольших преобразований:

$$C_{\text{H}^+}^0 = [\text{L}^-] \left( \frac{[\text{H}^+] \gamma_{\text{H}^+}}{K_{3(\text{см})}} + 2 \frac{[\text{H}^+]^2 \gamma_{\text{H}^+}^2}{K_{2(\text{см})} K_{3(\text{см})}} \right) + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]. \quad (\text{XI.80})$$

Выражение в скобках определяется величиной рН раствора:

$$P = \frac{[\text{H}^+] \gamma_{[\text{H}^+]}}{K_{3(\text{см})}} + 2 \frac{[\text{H}^+]^2 \gamma_{\text{H}^+}^2}{K_{2(\text{см})} K_{3(\text{см})}}. \quad (\text{XI.81})$$

С учетом этого обозначения можно написать

$$C_{\text{H}^+}^0 = [\text{L}^-] P + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]. \quad (\text{XI.82})$$

Приравниваем правые части уравнений (XI.77) и (XI.82), так как левые части одинаковы:

$$2C_{\text{H}_2\text{LCl}}^0 + C_{\text{HCl}}^0 - C_{\text{NaOH}}^0 = [\text{L}^-] P + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]. \quad (\text{XI.83})$$

Отсюда равновесная концентрация лиганда равна

$$[\text{L}^-] = \frac{2C_{\text{H}_2\text{LCl}}^0 + C_{\text{HCl}}^0 - C_{\text{NaOH}}^0 - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{P}. \quad (\text{XI.84})$$

Рассчитанные по уравнению (XI.81) значения  $[\text{L}^-]$  см. в табл. 37.

Найдем теперь выражение для расчета функции образования. По определению (XI.40) функция образования в данном случае будет равна

$$\bar{n} = \frac{C_{\text{H}_2\text{LCl}}^0 - [\text{L}^-] - [\text{HL}^\pm] - [\text{H}_2\text{L}^+]}{C_{\text{Ni}^{2+}}^0}. \quad (\text{XI.85})$$

Выразим  $[\text{HL}^\pm]$  и  $[\text{H}_2\text{L}^+]$  с помощью (XI.69) и (XI.58) и подставим в (XI.85):

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \frac{C_{\text{H}_2\text{LCl}}^0 - [\text{L}^-] - \frac{[\text{H}^+]\gamma_{\text{H}^+} [\text{L}^-]}{K_{3(\text{CM})}} - \frac{[\text{H}^+]^2 \gamma_{\text{H}^+}^2 [\text{L}^-]}{K_{2(\text{CM})} K_{3(\text{CM})}}}{C_{\text{Ni}^{2+}}^0} = \\ &= \frac{C_{\text{H}_2\text{LCl}}^0 - [\text{L}^-] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]\gamma_{\text{H}^+}}{K_{2(\text{CM})}} + \frac{[\text{H}^+]^2 \gamma_{\text{H}^+}^2}{K_{2(\text{CM})} K_{3(\text{CM})}} \right)}{C_{\text{Ni}^{2+}}^0}. \end{aligned} \quad (\text{XI.86})$$

Выражение в скобках зависит от рН раствора:

$$Q = 1 + \frac{[\text{H}^+]\gamma_{\text{H}^+}}{K_{2(\text{CM})}} + \frac{[\text{H}^+]^2 \gamma_{\text{H}^+}^2}{K_{2(\text{CM})} K_{3(\text{CM})}}. \quad (\text{XI.87})$$

Окончательно получаем

$$\bar{n} = \frac{C_{\text{H}_2\text{LCl}}^0 - Q [\text{L}^-]}{C_{\text{Ni}^{2+}}^0}. \quad (\text{XI.88})$$

Результаты расчета  $\bar{n}$  также приводятся в табл. 37. Функция образования связана с константами устойчивости уравнением (XI.41). Способы нахождения констант устойчивости по этому уравнению довольно многочисленны. Успешно используются для таких расчетов современные ЭВМ.

Часто используется, например, следующий прием. Придадим уравнению (XI.41) вид

$$\bar{n} = \beta_1 [\text{L}^-](1 - \bar{n}) + \beta_2 [\text{L}^-]^2(2 - \bar{n}) + \dots + \beta_n [\text{L}^-]^n (n - \bar{n}) \quad (\text{XI.89})$$

и разделим обе части полученного соотношения на  $[\text{L}^-] \times (1 - \bar{n})$ :

$$\frac{\bar{n}}{[\text{L}^-](1 - \bar{n})} = \beta_1 + \frac{(2 - \bar{n})}{(1 - \bar{n})} [\text{L}^-] \beta_2 + \dots +$$

$$+ \frac{(n - \bar{n})}{(1 - \bar{n})} [L^-]^{n-1} \beta_n. \quad (\text{XI.90})$$

В области малых равновесных концентраций лиганда можно ограничиться учетом комплексных соединений только с  $n=1$  и  $n=2$ . Тогда в правой части уравнения (XI.90) останется два первых члена:

$$\frac{\bar{n}}{[L^-](1 - \bar{n})} = \beta_1 + \frac{(2 - \bar{n})}{(1 - \bar{n})} [L^-] \beta_2. \quad (\text{XI.91})$$

В уравнении (XI.91) неизвестными величинами являются  $\beta_1$  и  $\beta_2$ . Для их определения в принципе достаточно взять две точки на кривой титрования, чтобы получить два уравнения с двумя неизвестными и решить их относительно  $\beta_1$  и  $\beta_2$ . На самом деле экспериментальных точек на кривой титрования значительно больше и число уравнений намного превышает число неизвестных. Обычно  $\beta_1$  и  $\beta_2$  находят графическим методом или аналитически с помощью метода наименьших квадратов, используя весь имеющийся экспериментальный материал. Расчет по многим точкам увеличивает надежность получаемых величин констант устойчивости.

Для графического определения  $\beta_1$  и  $\beta_2$  строят график в координатах  $\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})[L^-]} = f\left(\frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} [L^-]\right)$ . В соответствии с уравнением (XI.91) точки должны располагаться на прямой с угловым коэффициентом, равным  $\beta_2$ ; отрезок на ординате, отсекаемый продолжением прямой, будет равен  $\beta_1$ .

Для расчета константы устойчивости комплексного соединения с  $n=3$  придадим уравнению (XI.90) вид

$$\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})[L^-]} - \beta_1 = \frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} [L^-] \beta_2 + \frac{3 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} [L^-]^2 \beta_3 \quad (\text{XI.92})$$

и обе части разделим на  $\frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} [L^-]$ . После небольших упрощений получаем следующее уравнение для расчета  $\beta_3$ :

$$\frac{\bar{n} - \beta_1 (1 - \bar{n})}{(2 - \bar{n})[L^-]} = \beta_2 + \frac{3 - \bar{n}}{2 - \bar{n}} [L^-] \beta_3. \quad (\text{XI.93})$$

Величина  $\beta_3$  равна угловому коэффициенту прямой в ко-

ординатах  $\frac{\bar{n} - \beta_1(1 - \bar{n})}{(2 - \bar{n})[L^-]} = f\left(\frac{3 - \bar{n}}{2 - \bar{n}}[L^-]\right)$ . В этой системе координат отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, будет равен  $\beta_2$ . Величины  $\beta_4$ ,  $\beta_5$  и т. д. определяют аналогичным приемом. Некоторые результаты расчетов в системе гистидин — никель (II) см. в табл. 37.

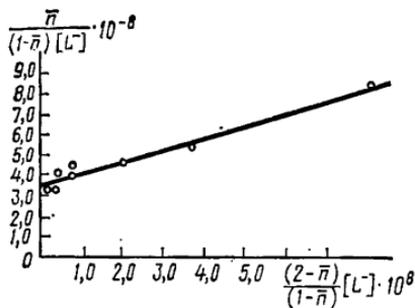


Рис. 20. Графическое определение  $\beta_{NiL}$  в соответствии с уравнением (XI.91)

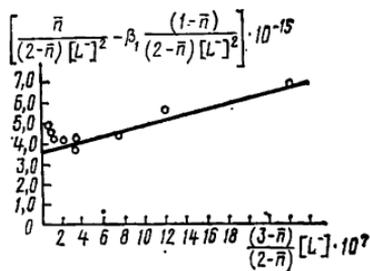


Рис. 21. Графическое определение  $\beta_{NiL}$  в соответствии с уравнением (XI.93)

На рис. 20 и 21 приведена графическая обработка данных табл. 37.

Значения  $\beta_1$  и  $\beta_2$ , рассчитанные методом наименьших квадратов с помощью ЭВМ, очень близки к результатам графической обработки:  $\lg \beta_{1(м.н.к.)} = 8,56 \pm 0,03$ ;  $\lg \beta_{1(графич)} = 8,53$ ;  $\lg \beta_{2(м.н.к.)} = 15,67 \pm 0,05$ ;  $\lg \beta_{2(графич)} = 15,68$ .

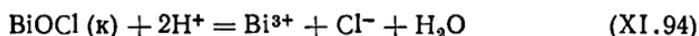
В настоящее время имеющиеся программы позволяют решать уравнения типа (IX.90) относительно  $\beta$  без каких-либо допущений об области существования отдельных комплексов.

Расчет констант устойчивости по данным о растворимости малорастворимой соли в растворах, содержащих лиганд, можно видеть на примере хлоридных комплексов висмута. Экспериментально определялась растворимость  $BiOCl$  в растворах соляной кислоты при фиксированной ионной силе, создаваемой с помощью  $HClO_4$ . Растворы с постоянной ионной силой имели постоянную исходную кислотность, равную сумме молярностей  $HCl$  и  $HClO_4$ . Результаты, полученные при ионной силе 4, частично приведены в табл. 38.

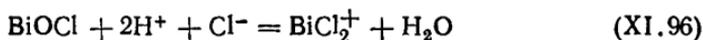
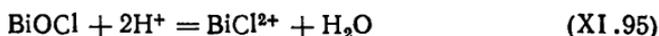
Растворимость  $\text{BiOCl}$  в растворах  $\text{HClO}_4 + \text{HCl}$   
при суммарной кислотности 4 М и 298,15 К;  $K_0 = 1,02 \cdot 10^{-7}$

$C_{\text{HCl}},$ моль/л	$S,$ моль/л	$[\text{Cl}^-],$ моль/л	$\Psi_1 \cdot 10^7$	$\Psi_2 \cdot 10^8$	$\Psi_3$	$S$ по (XI.100)
0,0040	0,0012	$4,32 \cdot 10^{-3}$	230,5	2,152	—	0,0012
0,0060	0,0015	$5,97 \cdot 10^{-3}$	276,4	2,326	—	0,0015
0,0080	0,0018	$7,51 \cdot 10^{-3}$	335,6	2,509	—	0,0018
0,0090	0,0021	$8,21 \cdot 10^{-3}$	350,9	2,601	—	0,0021
0,0120	0,0026	$1,03 \cdot 10^{-2}$	435,5	2,897	—	0,0026
0,0140	0,0030	$1,15 \cdot 10^{-2}$	494,7	3,091	13,67	0,0030
0,0160	0,0033	$1,28 \cdot 10^{-2}$	561,0	3,295	13,87	0,0033
0,0200	0,0045	$1,48 \cdot 10^{-2}$	676,3	3,631	14,28	0,0045
0,0230	0,0052	$1,64 \cdot 10^{-2}$	777,2	3,907	14,69	0,0052
0,0270	0,0066	$1,78 \cdot 10^{-2}$	884,3	4,182	14,99	0,0066
0,0350	0,0094	$2,04 \cdot 10^{-2}$	1095	4,702	15,71	0,0094
0,0440	0,0111	$2,44 \cdot 10^{-2}$	1499	5,590	16,73	0,0111
0,0550	0,0164	$2,53 \cdot 10^{-2}$	1606	5,814	17,03	0,0164
0,0650	0,0200	$2,71 \cdot 10^{-2}$	1839	6,273	17,54	0,0200
0,0891	0,0280	$3,14 \cdot 10^{-2}$	2482	7,456	18,92	0,0280
0,1259	0,0355	$4,20 \cdot 10^{-2}$	4757	11,00	22,54	0,0355
0,2000	0,0590	$5,03 \cdot 10^{-2}$	7401	14,44	25,70	0,0590
0,3000	0,0900	$5,87 \cdot 10^{-2}$	11110	18,68	29,27	0,0900
0,4500	0,1350	$6,90 \cdot 10^{-2}$	17320	24,73	33,97	0,1350
0,7700	0,2100	$8,00 \cdot 10^{-2}$	26440	32,94	39,37	0,2100
0,9000	0,2660	$9,07 \cdot 10^{-2}$	38720	42,53	43,76	0,2660

Предварительные исследования показали, что ион висмута при этой кислотности не гидролизуеться и перхлоратные комплексы в растворе не образуются. Равновесие при растворении  $\text{BiOCl}$  в растворе  $\text{HClO}_4$  можно было поэтому представить уравнением



Образования  $\text{BiCl}_2^+$  также не происходило. Увеличение растворимости  $\text{BiOCl}$  при введении  $\text{HCl}$  вызывается протеканием в растворе процессов комплексообразования:



Растворимость  $\text{BiOCl}$  (S) равна сумме концентраций  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{BiCl}^{2+}$  и т. д.:

$$S = [\text{Bi}^{3+}] + [\text{BiCl}^{2+}] + [\text{BiCl}_2^+] + \dots + [\text{BiCl}_n^{3-n}]. \quad (\text{XI.99})$$

Или, с учетом констант равновесия процессов (XI.94) — (XI.98):

$$S = K_0 \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}^-]} + K_1 [\text{H}^+]^2 + K_2 [\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-] + \dots + K_n [\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^{n-1}, \quad (\text{XI.100})$$

где  $K_0$  — константа равновесия процесса (XI.94), а нижний индекс у  $K$  показывает координационное число по хлору комплекса, образовавшегося в результате данной реакции [ $K_1$  относится к реакции (XI.95) и т. д.].

Уравнение (XI.100) может быть решено с помощью ЭВМ, используя метод наименьших квадратов или другой подходящий прием.

Константы могут быть также определены графическим методом Ледена. Для этого преобразуем уравнение (XI.100):

$$\frac{S}{[\text{H}^+]^2} - \frac{K_0}{[\text{Cl}^-]} = \psi_1 = K_1 + K_2 [\text{Cl}^-] + \dots + K_n [\text{Cl}^-]^{n-1}. \quad (\text{XI.101})$$

Константа  $K_0$  определяется независимым путем из данных по растворимости  $\text{BiOCl}$  в растворе  $\text{HClO}_4$ , поэтому  $\psi_1 = \frac{S}{[\text{H}^+]^2} - \frac{K_0}{[\text{Cl}^-]}$  может быть рассчитана из экспериментальных данных по растворимости  $\text{BiOCl}$  в растворах  $\text{HClO}_4 + \text{HCl}$ . Уравнение (XI.101) показывает, что при  $[\text{Cl}^-] \rightarrow 0$  функция  $\psi_1 \rightarrow K_1$ . Практически величину  $K_1$  определяют графической экстраполяцией функции  $\psi_1 = f([\text{Cl}^-])$  как отрезок на оси ординат. После этого рассчитывают функцию  $\psi_2$ :

$$\psi_2 = \frac{\psi_1 - K_1}{[\text{Cl}^-]} = K_2 + K_3 [\text{Cl}^-] + \dots + K_n [\text{Cl}^-]^{n-2}. \quad (\text{XI.102})$$

Экстраполяцией  $\psi_2$  на нулевую концентрацию  $\text{Cl}^-$  находят  $K_2$ . Аналогично рассчитывают функции  $\psi_3$ ,  $\psi_4$  и т. д. и определяют соответствующие константы равновесия.

Для вычисления равновесных концентраций участников реакции обычно используют метод последовательных приближений. Уравнения (XI.94) — (XI.98) показывают,

что в реакции по любой из этих схем на 1 моль  $\text{BiOCl}$  расходуется 2 моля ионов водорода, поэтому равновесная концентрация ионов водорода будет равна

$$[\text{H}^+] = C_{\text{H}^+}^0 - 2S. \quad (\text{XI.103})$$

Равновесную концентрацию  $\text{Cl}^-$  рассчитывают методом последовательных приближений. Общая (валовая) концентрация ионов хлора в растворе будет равна

$$C_{\text{Cl}^-}^0 = C_{\text{HCl}}^0 + S = [\text{Cl}^-] + [\text{BiCl}_2^{2+}] + 2[\text{BiCl}_2^+] + \\ + 3[\text{BiCl}_3] + \dots + n[\text{BiCl}_n^{3-n}]. \quad (\text{XI.104})$$

Отсюда равновесная концентрация

$$[\text{Cl}^-] = C_{\text{HCl}}^0 + S - [\text{BiCl}_2^{2+}] - 2[\text{BiCl}_2^+] - 3[\text{BiCl}_3] - \dots - \\ - n[\text{BiCl}_n^{3-n}]. \quad (\text{XI.105})$$

Подставляем в (XI.105)  $S$  из (XI.99) и после небольших упрощений получаем

$$[\text{Cl}^-] = C_{\text{HCl}}^0 + [\text{Bi}^{3+}] - [\text{BiCl}_2^+] - 2[\text{BiCl}_3] - \dots - \\ - (n-1)[\text{BiCl}_n^{3-n}]. \quad (\text{XI.106})$$

Очевидно, в области малых концентраций  $\text{HCl}$ , когда основной формой существования хлоридных комплексов является  $\text{BiCl}_2^{2+}$ , а доля остальных частиц пренебрежимо мала, равновесная концентрация  $\text{Cl}^-$  будет близка к исходной концентрации  $\text{HCl}$ . С увеличением концентрации  $\text{HCl}$  растворимость  $\text{BiOCl}$  возрастает и доля высококоординированных комплексов растет. Равновесная концентрация  $\text{Cl}^-$  становится поэтому меньше исходной концентрации  $\text{HCl}$  пропорционально растворимости:

$$[\text{Cl}^-] = C_{\text{HCl}}^0 - \alpha S. \quad (\text{XI.107})$$

Коэффициент  $\alpha$  зависит от состава и концентрации образующихся комплексов и с ростом концентрации  $\text{HCl}$  растет, поскольку происходит абсолютное и относительное увеличение концентрации высококоординированных комплексов. Однако в первом приближении для грубой оценки равновесных концентраций  $\alpha$  можно считать постоянной. Принимаем  $\alpha=1$  и определяем равновесные концентрации  $\text{Cl}^-$  в первом приближении, а затем рассчитываем функции  $\Psi_1$ ,  $\Psi_2$  и т. д. по уравнениям

(XI.101), (XI.102) и т. д. По этим данным графическим методом находим численные значения констант  $K_1$ ,  $K_2$  и т. д. в первом приближении и по уравнениям типа

$$[\text{BiCl}_n^{3-n}] = K_n [\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^{n-1} \quad (\text{XI.108})$$

рассчитываем концентрацию каждого из комплексов. Подставляя полученные значения в (XI.106), определя-

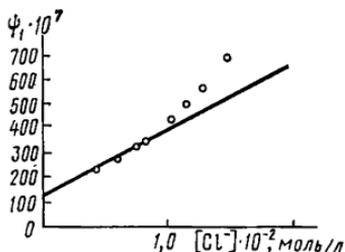


Рис. 22. Определение  $\beta_{\text{BiCl}_2^+}$  графическим методом на основе уравнения (XI.101)

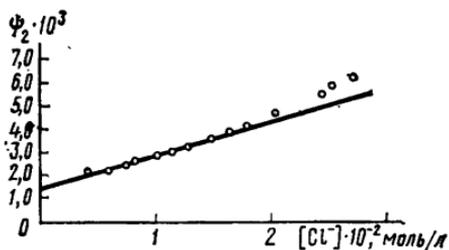


Рис. 23. Определение  $\beta_{\text{BiCl}_2^+}$  графическим методом на основе уравнения (XI.102)

ем более точно равновесные концентрации  $\text{Cl}^-$  и по (XI.108) снова рассчитываем концентрации  $\text{BiCl}_n^{3-n}$ , а затем и  $[\text{Cl}^-]$ .

Далее по равновесным концентрациям  $\text{Cl}^-$  рассчитываем  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  и т. д. во втором приближении и графически определяем константы равновесия второго приближения. С ними повторяем тот же расчет и рассчитываем равновесные концентрации третьего приближения и т. д. Расчет проводится до совпадения значений констант равновесия и равновесных концентраций в двух смежных приближениях. В табл. 38 приводятся результаты последнего (четвертого) приближения. Рис. 22 и 23 иллюстрируют определение констант  $K_1$  и  $K_2$ .

Таким образом, были получены следующие значения констант равновесия:  $K_1 = 1,35 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_2 = 1,50 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_3 = 0,105$ ;  $K_4 = 2,04$ ;  $K_5 = 20,0$ . Близкие результаты были получены и при машинной обработке данных. Для контроля значений констант равновесия растворимость рассчитывают по (XI.100) и сравнивают с экспериментальными, а также проверяют баланс по лиганду с помощью уравнения (XI.104). Как показывают данные табл. 38, рассчитанные значения растворимости (последняя колон-

ка) полностью совпадают с экспериментальными величинами.

Константы равновесия процессов (XI.95)—(XI.98) связаны с константами устойчивости хлоридных комплексов соотношениями типа

$$K_n = \beta_n K_0 \quad (\text{XI.109})$$

С помощью соотношения (XI.109) константы устойчивости хлоридных комплексов висмута легко могут быть рассчитаны.

Для определения констант устойчивости широко применяются также измерения какого-либо физико-химического свойства системы в зависимости от концентрации лиганда. Исследуемым свойством может быть, например, оптическая плотность раствора при одной или нескольких длинах волн, теплота смешения и т. д. По Яцимирскому — Бударину, константы устойчивости в таких системах рассчитываются следующим образом.

Если  $P$  — экспериментально измеренное свойство раствора, отнесенное к молю металла-комплексобразователя, а  $P_0, P_1, P_2, \dots, P_n$  — индивидуальные свойства каждого из комплексов в растворе, причем  $P_0$  характеризует ион  $M$ , т. е. систему без комплексообразования, свойство  $P_1$  относится к  $ML_1$ ;  $P_2$  — к  $ML_2$  и т. д., то при отсутствии многоядерных частиц:

$$P = \frac{P_0 [M] + P_1 [ML] + P_2 [ML_2] + \dots + P_n [ML_n]}{C_M^0} = \frac{P_0 + P_1 \beta_1 [L] + P_2 \beta_2 [L]^2 + \dots + P_n \beta_n [L]^n}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n} \quad (\text{XI.110})$$

Умножим  $P$  на знаменатель дроби и придадим уравнению (XI.110) вид

$$P - P_0 = (P_1 - P) \beta_1 [L] + (P_2 - P) \beta_2 [L]^2 + \dots + (P_n - P) \beta_n [L]^n \quad (\text{XI.111})$$

При делении на  $\beta_1 [L]$  получаем

$$\frac{P - P_0}{\beta_1 [L]} = P_1 - P + (P_2 - P) \frac{\beta_2}{\beta_1} [L] + \dots + (P_n - P) \frac{\beta_n}{\beta_1} [L]^{n-1} \quad (\text{XI.112})$$

$$\text{или } P = P_1 - \frac{P - P_0}{\beta_1 [L]} + (P_2 - P) \frac{\beta_2}{\beta_1} [L] + \dots + \\ + (P_n - P) \frac{\beta_n}{\beta_1} [L]^{n-1} \quad (\text{XI.113})$$

При  $[L] \rightarrow 0$  ограничимся двумя первыми членами правой части (XI.113):

$$P = P_1 - \frac{P - P_0}{\beta_1 [L]} \quad (\text{XI.114})$$

Величину  $P_0$  определяют путем измерения свойства раствора в отсутствие лиганда, а  $P_1$  и  $\beta_1$  определяют графическим методом. Для этого строят зависимость  $P$  от  $-\frac{P - P_0}{[L]}$ . При самых небольших концентрациях лиганда в некотором концентрационном интервале получится прямая, тангенс угла наклона которой будет равен  $1/\beta_1$ , а отрезок, отсекаемый прямой на ординате, будет равен численному значению свойства  $P_1$ .

Для нахождения  $\beta_2$  и  $P_2$  разделим уравнение (XI.111) на  $\beta_2 [L]^2$ :

$$\frac{P - P_0}{\beta_2 [L]^2} = (P_1 - P) \frac{\beta_1}{\beta_2 [L]} + P_2 - P + \dots + \\ + (P_n - P) \frac{\beta_n}{\beta_2} [L]^{n-2}. \quad (\text{XI.115})$$

После небольших преобразований уравнение (XI.115) принимает вид

$$P = P_2 - \left[ \frac{P - P_0}{\beta_2 [L]^2} + (P_1 - P) \frac{\beta_1}{[L]} \right] \frac{1}{\beta_2} + \dots + \\ + (P_n - P) \frac{\beta_n}{\beta_2} [L]^{n-2}. \quad (\text{XI.116})$$

Из графика в координатах  $P - \left[ \frac{P - P_0}{[L]^2} + (P_1 - P) \frac{\beta_1}{[L]} \right]$  находят  $\beta_2$  и  $P_2$ . Повторяя прием, определяют  $\beta_3$  и  $P_3$  и последующие константы.

В последнее время графический метод расчета успешно заменяется аналитической обработкой с использованием ЭВМ. Программа для ЭВМ предусматривает определение константы равновесия и равновесных концентраций.

#### 4. ВНЕШЕСФЕРНЫЕ, МНОГОЯДЕРНЫЕ И СМЕШАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Образование внешнесферных, многоядерных и смешанных координационных соединений было известно еще Вернеру, однако их количественное изучение началось сравнительно недавно. Внешнесферными обычно называют комплексы, образовавшиеся в результате присоединения лиганда к координационно насыщенным соединениям. Наиболее изученным типом таких комплексов являются соединения состава  $[MX_6]L_n$ , где X — лиганд внутренней сферы, а L — внешней, например  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ,  $[Cr(en)_3]Ac_3$  и т. д.

Образование внешнесферных комплексов происходит значительно чаще, чем это обычно принято считать. Первой стадией комплексообразования в растворе во многих случаях, вероятно, является присоединение лиганда к сольватированному центральному иону, т. е. образование, например, в водном растворе внешнесферных комплексов типа  $M(H_2O)_nL$ , а уже затем  $ML(H_2O)_q$ . Нередко в растворе в соизмеримых количествах присутствуют внутри- и внешнесферные комплексы и не всегда есть достаточно надежные экспериментальные методики, чтобы отдельно фиксировать наличие частиц того или иного типа. Это обстоятельство, по-видимому, явилось одной из причин противоречивости данных по константам устойчивости, найденных разными методами, когда один из методов в состоянии фиксировать наличие, например, только внутрисферных комплексов, а другой — сумму тех и других.

Многоядерными, или полиядерными, называют комплексы, в составе которых находится более одного центрального иона. Известны комплексы с одинаковыми и разными центральными ионами. Силлен разработал математический аппарат для расчета равновесий при образовании многоядерных комплексов по схеме ядро+звенья, однако впоследствии выступил с его критикой и от него отказался. Обычно наличие многоядерных комплексов в растворе устанавливается исследованием систем при разных концентрациях центрального иона. В отсутствие многоядерных комплексов кривые образования, спектры поглощения и другие свойства системы будут оставаться постоянными при изменении концентрации центрального иона. В случае образования многоядерных

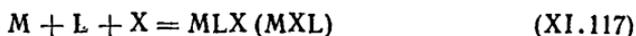
комплексов свойство системы, рассчитанное на моль металла, будет изменяться с концентрацией комплексообразователя.

Большое значение для теории и практики исследования равновесий в растворе имеет образование многоядерных оксо-и гидроксокомплексов в результате гидролиза. Хорошо известны многоядерные комплексы, образованные комплексонами, имеющими большую координационную емкость. Известную роль играют также геометрические особенности, часто облегчающие образование многоядерных частиц.

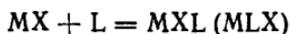
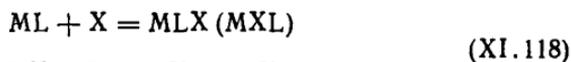
Большую группу координационных соединений составляют так называемые смешанные комплексные соединения, содержащие во внутренней сфере разные лиганды. Если одним из лигандов считать координированный растворитель (например, воду), то, очевидно, к числу смешанных следует отнести «координационно ненасыщенные» комплексы, такие, как  $MNH_3$ ,  $MF$  и т. д., поскольку вакантные координационные места в таких комплексах заняты молекулами воды. Однако обычно к смешанным соединениям относят соединения с двумя или несколькими лигандами, не считая растворителя.

Если в растворе в соизмеримых количествах находятся ионы металла  $M$  и лиганды  $X$  и  $L$ , то общая схема равновесий даже при образовании соединений состава только  $1:1$  и  $1:2$  будет довольно сложной. Наряду с обычными реакциями образования гомолигандных соединений  $MX$ ,  $MX_2$ ,  $ML$ ,  $ML_2$  в растворе могут протекать процессы образования комплексов со смешанными лигандами  $MXL$ . Образование смешанных комплексов может происходить по следующим реакциям:

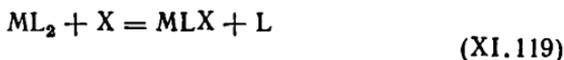
прямого взаимодействия



присоединения



замещения



сопропорционирования

Исследование равновесий в растворах многоядерных и смешанных комплексных соединений имеет ряд специфических особенностей. В настоящее время химия координационных соединений со смешанными лигандами развивается весьма интенсивно в связи с большим значением этих соединений в практике.

### 5. ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ НА КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ

Стандартные характеристики растворенного вещества согласно общепринятому выбору стандартного состояния относятся к гипотетическому одномоляльному раствору, обладающему свойствами бесконечно разбавленного, т. е. к нулевой ионной силе, а химический эксперимент проводится при конечных концентрациях реагентов. Изучение равновесий, как правило, проводится в растворах с постоянным и довольно высоким значением ионной силы, причем полученные значения констант равновесия и тепловых эффектов далеко не всегда пересчитываются на нулевую ионную силу. Термодинамические характеристики реакций комплексообразования при конечных значениях ионной силы оказываются несопоставимыми с основными стандартными характеристиками ионов, фигурирующими в справочной литературе, что закрывает путь для многих расчетов и сопоставлений. Термодинамические характеристики для растворов с конечным значением ионной силы часто оказываются несопоставимыми и между собой, так как каждый исследователь выбирает значение ионной силы раствора и электролит для ее поддержания в значительной степени произвольно, используя чаще всего нитраты или перхлораты, а иногда хлориды щелочных металлов.

Несмотря на большое количество работ по определению термодинамических характеристик реакций в растворах с конечным значением ионной силы, все же во всех термодинамических справочниках общепринятым стандартным состоянием остается гипотетический одномоляльный раствор, в связи с чем пересчет термодинамических характеристик к этому состоянию является весьма желательным.

Для простейшего ионного равновесия константа ус-

тойчивости записывается как (заряды ионов для простоты опущены)

$$\beta_0 = \frac{a_{ML}}{a_M a_L} = \frac{C_{ML}}{C_M C_L} \frac{\gamma_{ML}}{\gamma_M \gamma_L} = \beta_C \frac{\gamma_{ML}}{\gamma_M \gamma_L}, \quad (\text{XI.121})$$

где  $a$  — активность;  $C$  — концентрация;  $\gamma$  — коэффициент активности частиц;  $\beta_0$  — термодинамическая константа устойчивости;  $\beta_C$  — так называемая концентрационная константа устойчивости, зависящая в общем случае от концентрации электролита в растворе.

Экспериментальное определение коэффициентов активности всех участников равновесия ионной ассоциации в растворе не всегда возможно. Для оценки коэффициентов активности или их произведения эксперимент проводят при нескольких значениях ионной силы и выражают зависимость концентрационной константы равновесия от ионной силы чаще всего следующими формами уравнений теории Дебая — Хюккеля:

$$\lg \beta_C = \lg \beta_0 + \frac{\Delta z^2 A_\gamma I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} + bI, \quad (\text{XI.122})$$

$$\lg \beta_C = \lg \beta_0 + \frac{\Delta z^2 A_\gamma I^{1/2}}{1 + Ba'I^{1/2}}, \quad (\text{XI.123})$$

где  $A_\gamma$  и  $B$  — константы теории Дебая — Хюккеля,  $\Delta z^2$  — алгебраическая сумма квадратов зарядов ионов;  $a$  — среднее расстояние сближения ионов;  $b$  — эмпирическая константа, характеризующая изменение диэлектрической постоянной среды вблизи иона и ряд других эффектов.

Коэффициенты активности при небольших значениях ионной силы подчиняются уравнению Дэвис. С учетом этого уравнения имеем

$$\lg \beta_C = \lg \beta_0 + \Delta z^2 A_\gamma \left( \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2I \right). \quad (\text{XI.124})$$

Оно применимо для расчета равновесий, по-видимому, лишь в растворах, где величина ионной силы не превышает 0,5—0,8 (К. Б. Яцимирский и сотр., 1957).

Рассмотрение многочисленных данных по константам устойчивости показало, что с известным приближением для всех комплексов величина ионного параметра может быть принята равной  $a=0,49$  нм и уравнение (XI.122)

для водных растворов при 298,15 К может быть записано в виде

$$\lg \beta_c = \lg \beta_0 + \frac{\Delta z^2 A_\gamma I^{1/2}}{1 + 1,6I^{1/2}} + bI. \quad (\text{XI.125})$$

Попытки усреднения величины ионного параметра  $a$  в литературе известны давно. В частности, уравнение

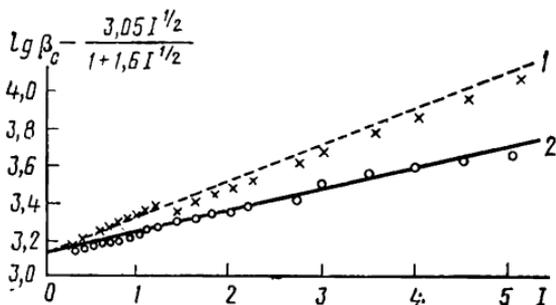


Рис. 24. Графическое определение термодинамической константы устойчивости  $\text{FeSCN}^{2+}$  по измерениям в разных электролитах:  
1 —  $\text{NaClO}_4$ ; 2 —  $\text{NaNO}_3$ .

Дэвис (XI.124) включает усредненную величину  $a$ , равную 0,305 нм; Гуттенгейм предложил для коэффициентов активности  $I$ — $I$  электролитов уравнение (VIII.101) также с усредненным значением  $a$ , равным 0,305 нм.

С точки зрения строгой теории растворов допущение о постоянстве  $a$  является слишком упрощенным. Однако для практических расчетов констант устойчивости оно вполне может быть использовано, тем более что константы устойчивости комплексных частиц в растворе обычно определяются со значительно бóльшей погрешностью, чем коэффициенты активности электролитов.

Из уравнения (XI.125) видно, что если откладывать величину  $\lg \beta_c - \frac{\Delta z^2 A_\gamma I^{1/2}}{1 + 1,6I^{1/2}}$  как функцию  $I$ , то должна

получаться прямая линия, причем при экстраполяции на  $I=0$  отрезок на оси ординат дает  $\lg \beta_0$ , а угловой коэффициент прямой будет равен величине  $b$ . На рис. 24 приведены результаты графической обработки данных по константам устойчивости роданидного комплекса желе-

за  $\text{FeSCN}^{2+}$  в присутствии различных электролитов. Как видно, график в указанных координатах действительно представляет собой прямую линию.

На рис. 24 не приводятся данные для  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , но и для этих электролитов зависимость также линейна. В табл. 39 приводятся значения термодинамических констант устойчивости, рассчитанные по уравнению (XI.125).

Т а б л и ц а 39

Концентрационные и термодинамические константы устойчивости  $\text{FeSCN}^{2+}$  при 298,15 К на фоне электролитов

I	$\text{LiNO}_3$ ( $b=0,157$ )		$\text{NaNO}_3$ ( $b=0,120$ )		$\text{NaClO}_4$ ( $b=0,190$ )	
	$\lg \beta_c$	$\lg \beta_o$	$\lg \beta_c$	$\lg \beta_o$	$\lg \beta_c$	$\lg \beta_o$
0,31	2,240	3,108	2,229	3,109	2,251	3,109
0,41	2,205	3,109	2,191	3,110	2,221	3,111
0,51	2,165	3,103	2,149	3,106	2,195	3,116
0,61	2,139	3,103	2,122	3,109	2,176	3,120
0,71	3,123	3,110	2,098	3,111	2,168	3,131
0,81	2,111	3,111	2,079	3,109	2,159	3,132
0,91	2,111	3,120	2,070	3,113	2,154	3,133
1,01	2,095	3,117	2,062	3,122	2,149	3,138
1,11	2,076	3,101	2,056	3,122	2,146	3,134
1,21	2,072	3,100	2,050	3,123	2,139	3,127
1,41	2,066	3,094	2,038	3,118	2,133	3,116
1,61	2,077	3,104	2,030	3,117	2,138	3,112
1,81	2,091	3,114	2,026	3,116	2,149	3,112
2,01	2,096	3,108	2,022	3,109	2,168	3,114
2,21	2,108	3,108	2,035	3,117	2,185	3,112
2,71	2,133	3,094	2,031	3,093	2,240	3,112
3,00	2,183	3,120	2,089	3,137	2,296	3,134
3,50	2,224	3,112	2,115	3,113	2,353	3,126
4,00	2,282	3,111	2,137	3,114	2,434	3,131
4,50	2,334	3,106	2,160	3,119	2,517	3,141
5,00	2,394	3,103	2,190	3,084	2,606	3,150

Применимость уравнения (XI.125) была проверена на процессах с различным  $\Delta z^2$  и различным числом реагирующих частиц. Совокупность полученных материалов позволяет утверждать, что уравнение (XI.125) с достаточной для практических целей точностью передает зависимость константы равновесия в растворе от ионной си-

лы в широком интервале значений ионной силы в области средних и довольно высоких концентраций.

Для определения термодинамической константы устойчивости по уравнению (XI.125) достаточно измерений при двух значениях ионной силы. Исследование при двух или нескольких значениях ионной силы существенно увеличивало объем экспериментальной работы, что, по-видимому, явилось одной из причин, сдерживающих такие исследования.

Признанные достоинства работы с растворами, имеющими постоянную ионную силу, привели к появлению значительного числа систематических исследований по определению констант устойчивости комплексных соединений только при одном значении ионной силы. Большой интерес в связи с этим вызывал расчет термодинамической константы устойчивости, используя эти данные. Один из возможных путей решения поставленной задачи основывается на следующих соображениях. Запишем уравнение (XI.125) для растворов с ионной силой  $I_1$  и  $I_2$ :

$$\lg \beta'_C = \lg \beta_0 + \frac{\Delta z^2 A_\gamma I_1^{1/2}}{1 + 1,6I_1^{1/2}} + bI_1; \quad (\text{XI.126})$$

$$\lg \beta''_C = \lg \beta_0 + \frac{\Delta z^2 A_\gamma I_2^{1/2}}{1 + 1,6I_2^{1/2}} + bI_2. \quad [(\text{XI.127})$$

После почленного вычитания и несложных преобразований определяем коэффициент  $b$ :

$$b = - \frac{\Delta z^2 A_\gamma \left( \frac{I_2^{1/2}}{1 + 1,6I_2^{1/2}} - \frac{I_1^{1/2}}{1 + 1,6I_1^{1/2}} \right) + \delta}{I_2 - I_1}, \quad (\text{XI.128})$$

где  $\delta = \lg \beta'_C - \lg \beta''_C$ .

При  $I_1 = 1$  и  $I_2 = 2$  получаем

$$b = -0,05 \Delta z^2 A_\gamma - \delta. \quad (\text{XI.129})$$

И окончательно:

$$\lg \beta_0 = \lg \beta_C - \Delta z^2 A_\gamma \left( \frac{I^{1/2}}{1 + 1,6I^{1/2}} - 0,05I \right) + \delta I. \quad (\text{XI.130})$$

Для расчета термодинамической константы устойчивости по уравнению (XI.130) кроме  $\lg \beta_c$  необходимо также знать изменение  $\beta_c$  при переходе от ионной силы 1 к ионной силе 2, которое существенно зависит от свойств реагирующей системы и электролитической среды. Для систем, где в качестве «поддерживающего» электролита применяется перхлорат натрия, можно заметить некоторые приближенно оправдывающиеся закономерности в величине  $\delta$ . При образовании комплексов состава  $ML$  часто бывает  $\delta=0,05$ ; если  $ML_2$ , то  $\delta=0,10$ , а если  $ML_3$ , то  $\delta=0,40$ . Влияние ионной силы на константы устойчивости высококоординированных комплексов типа  $ML_4$ ,  $ML_5$  и т. д. изучалось лишь в единичных работах, и оценка величины  $\delta$  в этих случаях является более грубой. Здесь можно принять  $\delta=0,40$ .

В табл. 40 приводятся значения  $\lg \beta_0$ , вычисленные по уравнению (XI.124) и по уравнению (XI.130) с использованием указанных величин  $\delta$ .

Т а б л и ц а 40

Термодинамические константы устойчивости комплекса  $FeSCN^{2+}$  при 298,15 К. Электролит  $NaClO_4$

<i>I</i>	$\lg \beta_c$	$\lg \beta_0$		<i>I</i>	$\lg \beta_c$	$\lg \beta_0$	
		(XI.124)	(XI.125)			(XI.124)	(XI.130)
0,31	2,25	3,14	3,08	1,61	2,14	2,80	3,09
0,41	2,22	3,15	3,10	1,81	2,15	2,74	3,08
0,51	2,20	3,12	3,11	2,01	2,17	2,65	3,09
0,61	2,18	3,10	3,12	2,21	2,19	2,58	3,08
0,71	2,17	3,08	3,11	2,71	2,24	2,38	3,07
0,81	2,16	3,06	3,12	3,00	2,30	2,29	3,10
0,91	2,15	3,05	3,11	3,50	2,35	2,08	3,06
1,01	2,15	3,00	3,12	4,00	2,43	1,88	3,07
1,11	2,15	2,97	3,11	4,50	2,52	1,66	3,08
1,21	2,14	2,94	3,11	5,00	2,61	1,67	3,08
1,41	2,13	2,87	3,09				

Данные табл. 40 показывают, что вплоть до значения ионной силы 1 термодинамические константы устойчивости монохелатного комплекса железа, вычисленные по обоим уравнениям, являются довольно близкими между собой и сохраняют вполне удовлетворительное постоян-

ство. При дальнейшем увеличении ионной силы значения  $\lg\beta_0$ , вычисленные по уравнению (XI.130), остаются постоянными до  $I=5$ , в то время как вычисленные по уравнению Дэвис существенно уменьшаются (при  $I=3$  получается  $\lg\beta_0=2,29$ , хотя среднее значение составляет  $\lg\beta_0=3,10$ ). Применение уравнения (XI.130) с усредненными значениями  $\delta$  к другим системам показало, что оно во многих случаях позволяет рассчитывать термодинамическую константу устойчивости.

По термодинамическим константам устойчивости находят изменение стандартной энергии Гиббса в процессе комплексообразования и далее рассчитывают важнейшую термодинамическую характеристику координационного соединения — его стандартную энергию Гиббса образования из простых веществ. Так, например, изменение стандартной энергии Гиббса при образовании монороданидного комплекса железа (III) в растворе

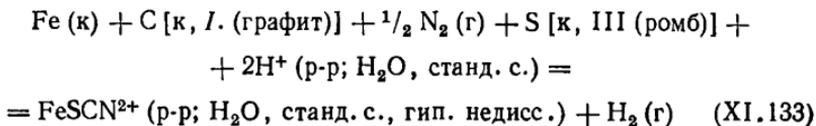


будет равно:  $\Delta_r G^0_{(\text{XI.131})} = -RT \ln \beta^0 = -5,706 \cdot 3,10 = -17,69$  кДж/моль. Эта величина характеризует изменение энергии Гиббса при получении 1 моля  $\text{FeSCN}^{2+}$  в стандартном растворе, содержащем  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SCN}^-$  и  $\text{FeSCN}^{2+}$  при 298,15 К.

Стандартная энергия Гиббса образования  $\text{FeSCN}^{2+}$  из простых веществ при 298,15 К вычисляется по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f G^0(\text{FeSCN}^{2+}, \text{p-p; H}_2\text{O, станд. с., гип. недисс., 298,15 K}) &= \\ &= \Delta_r G^0_{(\text{XI.131})} + \Delta_f G^0(\text{Fe}^{3+}, \text{p-p; H}_2\text{O, станд. с., 298,15 K}) + \\ &\quad + \Delta_f G^0(\text{SCN}, \text{p-p; H}_2\text{O, станд. с., 298,15 K}) = \\ &= -17,69 - 4,52 + 90,0 = 67,8 \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (\text{XI.132})$$

Эта величина характеризует изменение стандартной энергии Гиббса в процессе:



Состояние  $\text{FeSCN}^{2+}$  (гип. недисс.) в стандартном растворе характеризуется как гипотетическое недиссоциированное, чтобы указать именно на недиссоциированную частицу, поскольку в стандартном растворе, обладающем свой-

ствами бесконечно разбавленного, все электролиты по определению диссоциированы нацело. Например, состояние  $\text{FeSCN}^{2+}$  (станд. с.) характеризуется как

$$\begin{aligned} \Delta_f G^0 (\text{FeSCN}^{2+}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f G^0 (\text{Fe}^{3+}, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_f G^0 (\text{SCN}^-, \text{p-p}; \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (\text{XI.134})$$

Отсюда, в частности, можно видеть, что изменение стандартной энергии Гиббса при диссоциации  $\text{FeSCN}^{2+}$  равно разности:

$$\begin{aligned} \Delta_{dis} G^0 (\text{FeSCN}^{2+}, 298, 15 \text{ K}) &= \Delta_f G^0 (\text{FeSCN}^{2+}, \text{p-p}; \\ &\text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298, 15 \text{ K}) - \Delta_f G^0 (\text{FeSCN}^{2+}, \text{p-p}; \\ &\text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, \text{гип. недисс.}, 298, 15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (\text{XI.135})$$

Наряду с применением уравнения (XI.125) для расчета термодинамических величин оно может быть использовано для оценки взаимной согласованности данных по константам устойчивости и выбора наиболее вероятных значений.

Для проведения практических расчетов графическим методом уравнению (XI.125) обычно придают вид

$$\lg \beta_c - \frac{\Delta z^2 A_\gamma I^{1/2}}{1 + 1,6I^{1/2}} = \lg \beta_0 + bI. \quad (\text{XI.136})$$

Константу устойчивости при нулевой ионной силе в соответствии с уравнением (XI.136) находят графически, откладывая величину  $\lg \beta_c$  как функцию ионной силы  $I$ , и экстраполируя прямую на  $I=0$ . Отрезок, отсекаемый на ординате, будет равен  $\lg \beta_0$ .

Если данные по константам устойчивости совместимы, экспериментальные точки в указанной системе координат будут располагаться вблизи какой-то прямой с угловым коэффициентом  $b$ . Чем больше разброс точек на графике, тем, очевидно, меньше совместимость данных.

Некоторые примеры применения этого уравнения даны на рис. 25—27. В качестве фонового электролита был использован перхлорат натрия. В связи с небольшой величиной теплового эффекта комплексообразования разница температур в 3—5° не учитывалась.

На рис. 25 представлены данные по устойчивости моноацетатного комплекса европия. Здесь можно отметить два явно несогласующихся результата. Остальные цифры вполне удовлетворительно укладываются на прямую с угловым коэффициентом  $b=0,17$ , которая отсекает на

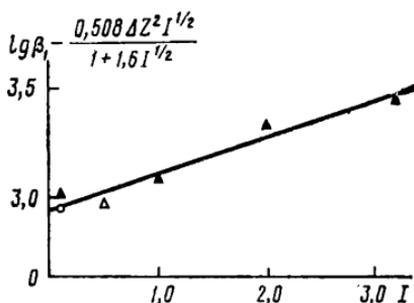


Рис. 25. Константы устойчивости  $\text{EuCH}_3\text{COO}^{2+}$  при 298,15 K

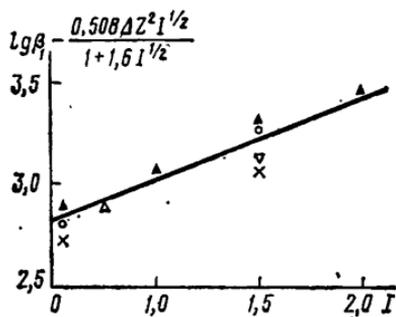


Рис. 26. Константы устойчивости  $\text{PrCH}_3\text{COO}^{2+}$  при 298,15 K

оси ординат отрезок, равный  $\lg\beta_0=2,94$ . Эта величина характеризуется погрешностью примерно  $\pm 0,05 \lg\beta$ .

Несколько больше разброс данных по устойчивости моноацетатного комплекса празеодима (рис. 26). Тем не менее определение наиболее вероятной величины термодинамической константы устойчивости в этом случае существенных затруднений не вызывает. Прямая с угловым коэффициентом  $b=0,12$  отсекает на ординате величину  $\lg\beta_0=2,84$ , погрешность которой не превышает  $\pm 0,1 \lg\beta$ .

Число таких примеров можно было бы увеличить, однако уже рассмотренные материалы вполне определенно показывают эффективность используемого приема для оценки наиболее вероятного значения константы устойчивости координационного соединения.

**ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РЕАКЦИЙ  
КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ**

**1. НЕКАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ  
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ**

Тепловые эффекты реакций кислотно-основного взаимодействия, комплексообразования и других реакций экспериментально могут быть найдены или по температурному коэффициенту констант равновесия (некалориметрический метод), или путем прямых калориметрических измерений. Хотя тепловой эффект реакции не должен зависеть от метода определения, все же нередко величины, полученные по температурному коэффициенту констант равновесия, существенно отличались от результатов калориметрических определений иногда даже по знаку. Одной из основных причин возникновения противоречий такого рода является, по-видимому, пренебрежение температурной зависимостью теплового эффекта. В практических расчетах зависимость  $\Delta H$  от  $T$  часто не учитывают, ссылаясь на так называемый сравнительно узкий температурный интервал, внутри которого тепловой эффект принимается постоянным. Интегрируя уравнение изобары реакции при  $\Delta H = \text{const}$ , получаем

$$\Delta H = \frac{4,576 T_1 T_2 (\lg K_{T_2} - \lg K_{T_1})}{(T_2 - T_1)} . \quad (\text{XII.1})$$

Уравнение (XII.1) позволяет выяснить, к каким погрешностям в величине  $\Delta H$  приводит та или иная ошибка определения  $\lg K$ . Результаты некоторых расчетов по уравнению (XII.1) приведены в табл. 41.

Чем меньше разность температур, тем меньше различаются между собой величины тепловых эффектов при этих температурах. Поэтому, казалось бы, определение констант равновесия при двух близких температурах является более предпочтительным, чем при существенно разных. Однако с уменьшением температурного интервала возрастают требования к точности определения констант равновесия. Из данных табл. 41 можно видеть,

Погрешность в величине  $\Delta H$  при разной ошибке определения  $\lg K$  (в кДж/моль)

Интервал температуры, °С	$\pm 0,005 \lg K$ ( $\Delta \lg K=0,01$ )	$\pm 0,01 \lg K$ ( $\Delta \lg K=0,02$ )	$\pm 0,02 \lg K$ ( $\Delta \lg K=0,04$ )
15—20	3,23	6,46	12,9
20—25	3,36	6,72	13,4
25—30	3,46	6,92	13,8
30—35	3,58	7,15	14,3
15—25	1,64	3,29	6,58
25—35	1,76	3,52	7,04
15—40	0,69	1,38	2,76

например, что погрешность определения  $\lg K$ , равная  $\pm 0,01$ , вызывает в десятиградусном интервале погрешность в  $\Delta H$ , равную  $\pm 3,5$  кДж, а в интервале 20—25°C та же погрешность в  $\lg K$  приводит к погрешности в  $\Delta H$  на  $\pm 6,7$  кДж. Лучшие современные методы определения констант равновесия позволяют получить значения  $\lg K$  с ошибкой не менее  $\pm 0,005$ , что приводит к погрешности в  $\Delta H$ , равной  $\pm 1,7$  кДж в десятиградусном интервале и  $\pm 3,3$  кДж в пятиградусном.

Для получения надежных данных по тепловым эффектам экспериментальные определения констант равновесия обычно рекомендуется проводить не менее чем при четырех температурах с интервалом 10—15° при точности определения  $\lg K$  не ниже  $\pm 0,015$ . Определение  $\Delta H$  по этим данным можно проводить графическим или аналитическим методами. В первом случае строят график в координатах  $\lg K - 1/T$  и определяют наклон касательной при заданной температуре, поскольку  $d \lg K/dT^{-1} = -\Delta H/4,576$  (см. уравнение II.53). При аналитическом способе расчета зависимость  $\lg K$  от  $T$  выражают эмпирическим уравнением, дифференцирование которого по  $T$  дает  $\Delta H$  в соответствии с уравнением изобары реакции. Если выбрать десятиградусный температурный интервал в области 298,15 К (293,15—303,15 К), то после подстановки этих величин в уравнение (XII:1) получаем (в кДж/моль)

$$\Delta H_s = 170,3 (\lg K_{293,15\text{К}} - \lg K_{303,15\text{К}}). \quad (\text{XII.2})$$

Уравнение (XII.2) очень удобно для проведения приближенных оценок теплового эффекта — оно показывает, что величине  $\Delta H = 4,2$  кДж/моль соответствует изменение  $\lg K$  на 0,025 при увеличении или уменьшении температуры на  $10^\circ$ . Значения  $\Delta H$ , рассчитанные по температурному коэффициенту констант равновесия, как правило, менее точны, чем величины, найденные калориметрическим методом.

При калориметрическом определении теплот реакций типа (XI.38) и (XI.39) проводят несколько серий калориметрических измерений теплот взаимодействия растворов, содержащих центральный ион с растворами лиганда. Измерения обычно выполняются при постоянных температуре и ионной силе и переменной концентрации реагирующих веществ. При тех же значениях ионной силы и температуры определяются теплоты разведения и вносятся соответствующие поправки в теплоты взаимодействия. Проведению калориметрических измерений обычно предшествует большая предварительная работа по исследованию равновесий в изучаемой системе, учету или подавлению возможных побочных процессов и т. д.

После внесения необходимых поправок в экспериментальные данные получают значения  $\Delta H$ , характеризующие энергетику взаимодействия центрального иона и лиганда. Эти величины связаны с тепловыми эффектами процессов типа (XI.39) соотношением

$$\Delta H = \alpha_1 \Delta H_1 + \alpha_2 \Delta H_2 + \dots + \alpha_n \Delta H_n, \quad (\text{XII.3})$$

где  $\Delta H$  — энтальпия взаимодействия, рассчитанная на 1 моль металла;  $\alpha_1, \alpha_2$  — доли комплексов  $ML, ML_2, \dots$ ;  $\Delta H_1, \Delta H_2$  — тепловые эффекты реакций типа (XI.39) при  $n = 1, 2, \dots$

Доли комплексов  $\alpha_1, \alpha_2, \dots$  и т. д. рассчитывают по уравнению (XI.48) по данным о константах устойчивости и исходным концентрациям реагентов. Кроме того, обычно определяют рН растворов исходных веществ и равновесных растворов после проведения калориметрического опыта. Таким образом, точность, с которой определяются тепловые эффекты реакций типа (XI.39), будет зависеть не только от точности собственно калориметрических измерений, но и от точности данных по константам устойчивости.

## 2. ВЛИЯНИЕ ПОГРЕШНОСТЕЙ В КОНСТАНТАХ РАВНОВЕСИЯ НА РАСЧЕТ $\Delta H$

Максимальная абсолютная погрешность в величинах  $\alpha_i$  и  $\Delta H_i$  за счет констант устойчивости может быть определена путем дифференцирования (XII.3) и (XI.48). Дифференцируем (XI.48) при условии  $d[L]=0$ :

$$d\alpha_m = \frac{d\beta_m [L]^m + \beta_1 [L]^{m+1} d\beta_m + \beta_2 [L]^{m+2} d\beta_m + \dots + \beta_n [L]^{m+n} d\beta_m - \beta_m [L]^{m+1} d\beta_1 + \beta_m d\beta_2 [L]^{m+2} + \beta_m d\beta_n [L]^{m+n}}{(1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n)^2} - \frac{\beta_m [L]^{m+1} d\beta_1 + \beta_m d\beta_2 [L]^{m+2} + \beta_m d\beta_n [L]^{m+n}}{(1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n)^2}. \quad (\text{XII.4})$$

Уравнение (XII.4) показывает, в частности, что погрешность в величине  $\alpha_i$  зависит не только от погрешности  $\beta_i$ , но и от погрешности констант устойчивости каждого из соединений, находящегося в растворе.

В простейшем случае в системе образуется лишь одно координационное соединение состава ML. Это практически реализуется, например, при образовании координационных соединений с комплексонами. При образовании ML уравнения (XII.3) и (XII.4) переходят в

$$\Delta H = \alpha_1 \Delta H_1; \quad (\text{XII.5})$$

$$\alpha_1 = \frac{\beta_1 [L]}{1 + \beta_1 [L]}; \quad (\text{XII.6})$$

$$d\alpha_1 = \frac{[L] d\beta_1}{(1 + \beta_1 [L])^2}. \quad (\text{XII.7})$$

Относительная ошибка в величине  $\alpha_1$  будет равна

$$\frac{d\alpha_1}{\alpha_1} = d'\alpha_1 = \frac{d\beta_1}{\beta_1 (1 + \beta_1 [L])} = \frac{d'\beta_1}{1 + \beta_1 [L]}. \quad (\text{XII.8})$$

Здесь и в дальнейшем  $d'$  означает относительную ошибку.

Уравнения (XII.7) и (XII.8) показывают, что чем больше константа устойчивости и чем выше концентрация лиганда, тем меньше погрешность  $\alpha_1$ , и при достаточно больших величинах  $\beta_1$  и  $[L]$  погрешность определения константы устойчивости вообще не будет иметь практического значения для расчета  $\alpha_1$ .

Из (XII.5) находим  $\Delta H_1$  и дифференцируем:

$$d\Delta H_1 = \frac{d\Delta H \alpha_1 - \Delta H d\alpha_1}{\alpha_1^2}. \quad (\text{XII.9})$$

Подставляем в (XII.9) уравнения (XII.6) и (XII.7) и при  $d\Delta H = 0$  получаем

$$d\Delta H_1 = \Delta H \frac{d\beta_1}{\beta_1^2 [L]} = \Delta H \frac{d'\beta_1}{\beta_1 [L]}. \quad (\text{XII.10})$$

Относительная погрешность в величине  $\Delta H_1$  будет равна

$$\frac{d\Delta H_1}{\Delta H_1} = d'\Delta H = \frac{d\beta_1}{\beta_1 (1 + \beta_1 [L])} = \frac{d'\beta_1}{1 + \beta_1 [L]}. \quad (\text{XII.11})$$

При образовании малоустойчивых комплексов или при очень небольшой концентрации лиганда, т. е. когда  $\beta_1 [L] \ll 1$ , получаем

$$d'\Delta H_1 = d'\beta_1. \quad (\text{XII.12})$$

С увеличением  $\beta_1$  и  $[L]$  относительная погрешность определения  $\Delta H_1$  уменьшается и, например, при  $\beta_1 [L] \geq 10^2$  уравнение (XII.11) переходит в  $d'\Delta H_1 = 0,01 d'\beta_1$ , т. е. относительная ошибка определения  $\Delta H_1$  будет в 100 раз меньше относительной погрешности  $\beta_1$ , а при  $\beta_1 [L] \geq 10^4$  ошибка в  $\Delta H_1$  составит всего 0,01% или меньше от погрешности в  $\beta_1$ . Точность  $\Delta H_1$  в этом случае практически целиком будет зависеть от точности определения величины  $\Delta H$ .

Более сложными являются системы, в которых происходит одновременно образование двух и более комплексов. Если комплексы имеют состав  $ML$  и  $ML_2$ , то их доли будут составлять:

$$\alpha_1 = \frac{\beta_1 [L]}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2}; \quad (\text{XII.13})$$

$$\alpha_2 = \frac{\beta_2 [L]^2}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2}. \quad (\text{XII.14})$$

Дифференцирование (XII.13) и (XII.14) дает:

$$d\alpha_1 = \frac{[L] d\beta_1 + [L]^2 \beta_2 d\beta_1 - [L]^3 \beta_1 d\beta_2}{(1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2)^2}; \quad (\text{XII.15})$$

$$d\alpha_2 = \frac{[L]^2 d\beta_2 + [L]^3 (\beta_1 d\beta_2 - \beta_2 d\beta_1)}{(1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2)^2}. \quad (\text{XII.16})$$

Относительные погрешности  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  будут равны:

$$\frac{d\alpha_1}{\alpha_1} = d'\alpha_1 = \frac{d'\beta_1 + [L]^2 (\beta_2 d'\beta_1 - d\beta_2)}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2}; \quad (\text{XII.17})$$

$$d'\alpha_2 = \frac{d'\beta_2 + [L] (\beta_1 d'\beta_2 - d\beta_1)}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2}. \quad (\text{XII.18})$$

Если относительная погрешность определения констант устойчивости одинакова, т. е.  $d'\beta_1 = d'\beta_2 = d'\beta$ , то уравнения (XII.17) и (XII.18) принимают более простой вид:

$$d'\alpha_1 = \frac{d'\beta + 2 [L]^2 d\beta_2}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2}; \quad (\text{XII.19})$$

$$d'\alpha_2 = \frac{d'\beta + 2 [L] d\beta_1}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2}. \quad (\text{XII.20})$$

С ростом концентрации лиганда величина  $\alpha_1$  проходит через максимум, а  $\alpha_2$  непрерывно возрастает. В точке максимума

$$[L]^{\max} = \sqrt{1/\beta_2}; \quad (\text{XII.21})$$

$$\alpha_1^{\max} = \frac{\sqrt{\beta_1/K_2}}{2 + \sqrt{\beta_1/K_2}}; \quad (\text{XII.22})$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2 + \sqrt{\beta_1/K_2}}. \quad (\text{XII.23})$$

Рассмотрим систему при условии, соответствующем максимальному накоплению в растворе частиц  $ML$ . При всех других концентрациях лиганда  $\alpha_1 < \alpha_1^{\max}$  и, следовательно, относительная ошибка определения  $\alpha_1$ , как правило, будет больше. Так как все дальнейшие выкладки относятся к раствору, в котором  $\alpha_1 = \alpha_1^{\max}$ , то индекс «max» для упрощения записи опущен. Таким образом, получаем:

$$d\alpha_1 = \frac{2d\beta_1 \sqrt{\frac{1}{\beta_2}} + \frac{1}{K_2} \sqrt{\frac{1}{\beta_2}} d\beta_2}{(2 + \sqrt{\beta_1/K_2})^2}; \quad (\text{XII.24})$$

$$d\alpha_2 = \frac{d'\beta_2 + \beta_1 d'\beta_2 \sqrt{1/\beta_2} + d'\beta_1 \sqrt{1/\beta_2}}{(2 + \sqrt{\beta_1/K_2})^2}; \quad (\text{XII.25})$$

$$d'\alpha_1 = \frac{2d\beta_1 \sqrt{1/\beta_1} + 1/K_2 \sqrt{1/\beta_2} d\beta_2}{2\sqrt{\beta_1/K_2} + \beta_1/K_2}; \quad (\text{XII.26})$$

$$d'\alpha_2 = \frac{d'\beta_2 + \beta_1 d'\beta_2 \sqrt{1/\beta_2} + d\beta_1 \sqrt{1/\beta_2}}{2 + \sqrt{\beta_1/K_2}}. \quad (\text{XII.27})$$

Здесь, как обычно, было принято, что

$$\beta_2 = \beta_1 K_2. \quad (\text{XII.28})$$

Если обозначить  $\beta_1/K_2 = \chi$ , то

$$K_2 = \beta_1/\chi \text{ и } \beta_2 = \beta_1^2 \chi^{-1}. \quad (\text{XII.29})$$

Тогда уравнения (XII.22) — (XII.27) переходят в

$$\alpha_1 = \frac{\sqrt{\chi}}{2 + \sqrt{\chi}}; \quad (\text{XII.30})$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2 + \sqrt{\chi}}; \quad (\text{XII.31})$$

$$d\alpha_1 = \frac{\sqrt{\chi}}{(2 + \sqrt{\chi})^2} (2d'\beta_1 + d'\beta_2); \quad (\text{XII.32})$$

$$d\alpha_2 = \frac{d'\beta_2 + d'\beta_2 \sqrt{\chi} + d'\beta_1 \sqrt{\chi}}{(2 + \sqrt{\chi})^2}; \quad (\text{XII.33})$$

$$d'\alpha_1 = \frac{2d'\beta_1 + d'\beta_2}{2 + \sqrt{\chi}}; \quad (\text{XII.34})$$

$$d'\alpha_2 = \frac{d'\beta_2 + d'\beta_2 \sqrt{\chi} + d'\beta_1 \sqrt{\chi}}{2 + \sqrt{\chi}}; \quad (\text{XII.35})$$

а при  $d'\beta_1 = d'\beta_2 = d\beta$ :

$$d\alpha_1 = \frac{3\sqrt{\chi}}{(2 + \sqrt{\chi})^2}; \quad (\text{XII.36})$$

$$d\alpha_2 = \frac{1 + 2\sqrt{\chi}}{(2 + \sqrt{\chi})^2} d'\beta; \quad (\text{XII.37})$$

$$d'\alpha_1 = \frac{3}{2 + \sqrt{\chi}} d'\beta; \quad (\text{XII.38})$$

$$d'\alpha_2 = \frac{1 + 2\sqrt{\chi}}{2 + \sqrt{\chi}} d'\beta. \quad (\text{XII.39})$$

Уравнения (XII.23) и (XII.31) показывают, что в точке максимального накопления  $ML$  концентрации  $ML_2$  и свободного металла  $M$  одинаковы, т. е. в этой точке

$$\alpha_1 + 2\alpha_2 = \alpha_1 + 2\alpha_0 = 1. \quad (\text{XII.40})$$

Величину  $\Delta H_2$  можно определить как предел, к которому стремится  $\Delta H$  с ростом концентрации лиганда, поэтому погрешность  $\Delta H_2$  будет определяться главным образом ошибкой определения  $\Delta H$ , а не ошибками в величине  $\alpha_2$ . Рассмотрим более подробно погрешности  $d\alpha_1$  и  $d'\alpha_1$ . В табл. 42 приводятся рассчитанные по формулам (XII.35), (XII.36) и (XII.38) численные значения коэффициентов.

Т а б л и ц а 42

Численные значения некоторых коэффициентов, входящих в (XII.32)—(XII.38)

$x$	$\sqrt{x}$	$\alpha_1^{\max}$	$\frac{\sqrt{x}}{(2+\sqrt{x})^2}$	$\frac{3\sqrt{x}}{(2+\sqrt{x})^2}$	$\frac{3}{2+\sqrt{x}}$
0,1	0,316	0,137	0,059	0,177	1,30
0,5	0,707	0,252	0,096	0,288	1,11
1,0	1,000	0,333	0,111	0,333	1,00
5,0	2,24	0,529	0,124	0,372	0,709
10,0	3,16	0,612	0,119	0,357	0,581
50,0	7,07	0,780	0,086	0,256	0,331
$10^2$	10,0	0,833	0,070	0,210	0,250
$10^3$	31,6	0,940	0,028	0,084	0,089
$10^4$	$10^2$	0,980	0,010	0,030	0,030

Данные табл. 43 показывают, например, что при равнозначных значениях  $\beta$  ( $d'\beta_1 = d'\beta_2 = d'\beta$ ) относительная погрешность определения  $\alpha_1$  лишь при  $x \leq 1,0$  превышает относительную погрешность констант устойчивости. С увеличением  $x$  от 10 до  $10^4$  при одной и той же  $d'\beta$  относительная погрешность определения  $\alpha_1$  существенно уменьшается от  $d'\alpha = d'\beta$  при  $x = 1,0$  до  $d'\alpha_1 = 0,03d'\beta$  при  $x = 10^4$ .

В табл. 43 даны погрешности  $\alpha_1^{\max}$  в зависимости от точности определения  $\beta$  при различных значениях  $x$ . Здесь также погрешность в значениях  $\alpha_1$  (абсолютная и относительная) зависит не только от погрешностей в константах устойчивости, но и от отношения  $x$ , показы-

Абсолютная ( $d\alpha_1$ ) и относительная ( $d'\alpha_1$ ) погрешности  $\alpha_1$  в точке максимального накопления комплекса ML при различной погрешности  $\beta$

$\pm \lg \beta$	$d\beta, \%$	$\kappa = 1,0$		$\kappa = 10,0$		$\kappa = 10^2$		$\kappa = 10^3$		$\kappa = 10^4$	
		$d\alpha_1$	$d'\alpha_1, \%$	$d\alpha_1$	$d'\alpha_1, \%$	$d\alpha_1$	$d'\alpha_1, \%$	$d\alpha_1$	$d'\alpha_1, \%$	$d\alpha_1$	$d'\alpha_1, \%$
0,01	2,0	0,007	2,0	0,007	1,2	0,004	0,5	0,002	0,18	0,0006	0,06
0,02	5,0	0,017	5,0	0,018	2,9	0,010	1,3	0,004	0,5	0,0015	0,15
0,03	7,0	0,023	7,0	0,025	4,1	0,015	1,8	0,006	0,6	0,0021	0,21
0,05	11,0	0,037	11,0	0,039	6,4	0,023	2,7	0,009	1,0	0,0033	0,33
0,07	16,0	0,053	16,0	0,057	9,3	0,033	4,0	0,013	1,4	0,0048	0,48
0,10	25,0	0,083	25,0	0,089	14,5	0,052	6,3	0,021	2,2	0,0075	0,75
0,15	32,0	0,106	32,0	0,115	18,6	0,067	8,0	0,027	2,8	0,0096	0,96
0,20	52,0	0,173	52,0	0,185	30,2	0,108	13,0	0,044	4,6	0,016	1,6
0,50	85,0	0,283	85,0	0,303	49,4	0,178	21,3	0,071	7,6	0,025	2,6

вающего, во сколько раз константа устойчивости ML отличается от ступенчатой константы устойчивости ML<sub>2</sub>. Если, например,  $\beta_1 = k_2$ , т. е.  $\kappa = 1$ , то  $\alpha_1^{\max} = 0,333$  и при погрешности в  $\pm 0,02 \lg \beta$  абсолютная погрешность  $\alpha_1$  составит 0,017%, а относительная 5%. Если же взять  $\kappa = 10^2$ , т. е.  $\beta_2 = 10^2 k_2$ , то  $\alpha_1^{\max} = 0,833$  и при погрешности  $\pm 0,02 \lg \beta$  будет  $d\alpha_1 = 0,01$  и  $d'\alpha_1 = 1,3\%$ . Таким образом, одна и та же погрешность  $\beta$  приводит к существенно разным погрешностям в  $\alpha_1$ .

Табл. 42 и 43 позволяют сформулировать некоторые количественные требования к точности определения констант устойчивости. Если, например, для расчета физико-химических свойств соединения ML необходимо знать его долю с точностью не меньшей, чем  $\pm 1,0\%$  (отн.), то, очевидно, погрешность в  $\lg \beta$  должна быть не более  $\pm 0,01$ , если  $\kappa \geq 10^2$ , и не более  $\pm 0,05$ , если  $\kappa \geq 10^3$ . Жирная линия на табл. 43 показывает ориентировочную границу, ниже которой погрешность определения  $\alpha_1$  превышает 5%, а пунктирная — границу, ниже которой  $d'\alpha_1 > 1\%$ .

Табл. 42 и 43 могут быть использованы для решения различного рода практических вопросов, таких, как например, с какой точностью можно определить долю ML, если: а)  $\lg \beta_1 = 3,00 \pm 0,03$ ;  $\lg \beta_2 = 5,00 \pm 0,03$ ; б)  $\lg \beta_1 = 3,00 \pm 0,10$ ;  $\lg \beta_2 = 5,0 \pm 0,10$ . В обоих случаях

$\kappa=10$  и  $\alpha_1^{\max}=0,612$ . Из табл. 43 получаем для: а)  $d\alpha_1=0,025$ ;  $d'\alpha_1=4,1\%$ ; для б)  $d\alpha_1=0,089$ ;  $d'\alpha_1=14,5\%$ . С помощью этих таблиц можно ответить также на вопрос, например, с какой точностью необходимо знать константы устойчивости, чтобы погрешность в  $\alpha_1$  не превышала: а) 3%; б) 5%. Очевидно, при  $\kappa=10$  погрешность констант устойчивости не должна превышать  $\pm 0,02 \lg \beta$  (а),  $\pm 0,03 \lg \beta$  (б); при  $\kappa=10^2$  это составит  $0,05 \lg \beta$  (а) и  $0,07 \lg \beta$  (б).

Ответами на поставленные вопросы, разумеется, не исчерпывается вся информация, которая может быть получена на основании данных табл. 42 и 43. Цифры табл. 43 можно использовать при рассмотрении не только равноточных значений  $\beta$ .

Сравнение (XII.32) и (XII.36) или (XII.34) и (XII.38) показывает, что

$$d'\beta = \frac{2d'\beta_1 + d'\beta_2}{3}. \quad (\text{XII.41})$$

Рассчитаем погрешность определения величины  $\Delta_r H_1$ . Из (XII.3) и (XII.40) можно записать

$$\Delta_r H_1 = \frac{\Delta_r H - 0,5\Delta_r H_2 + 0,5\Delta_r H_2 \alpha_1}{\alpha_1}. \quad (\text{XII.42})$$

Дифференцируем (XII.42) при постоянных  $\Delta_r H$  и  $\Delta_r H_2$ :

$$d_r H_1 = \frac{0,5\Delta_r H_2 \alpha_1 d\alpha_1 - d\alpha_1 (\Delta_r H - 0,5\Delta_r H_2 + 0,5\Delta_r H_2 \alpha_1)}{\alpha_1^2} \quad (\text{XII.43})$$

и делим (XII.43) на (XII.42):

$$d' \Delta_r H_1 = d' \alpha_1 \left( 0,5 \frac{\Delta_r H_2}{\Delta_r H_1} - 1 \right) \text{ или} \\ d' \Delta_r H_1 = d' \alpha_1 \left( 1 + 0,5 \frac{\Delta_r H_2}{\Delta_r H_1} \right) \quad (\text{XII.44})$$

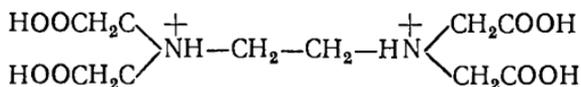
(так как  $d'\alpha_1$  может иметь «+» и «-»).

Относительная погрешность определения  $\Delta_r H_1$  превышает относительную погрешность определения доли  $\alpha_1$  и тем больше, чем больше отношение  $\Delta_r H_2/\Delta_r H_1$ . Если  $\Delta_r H_2 = \Delta_r H_1$ , то  $d\Delta_r H_1 = 1,5 d'\alpha_1$  и лишь при  $\Delta_r H_2 = 0$   $d'\Delta_r H_1 = d'\alpha_1$ .

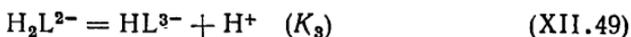
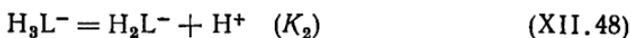
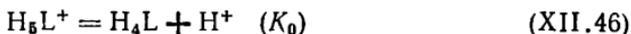
### 3. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РЕАКЦИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Калориметрическому измерению теплот реакций кислотно-основного взаимодействия обычно предшествует исследование равновесий и выбор оптимальных концентрационных условий проведения калориметрического опыта. Равновесия в растворах многоосновных кислот удобно представить в виде так называемых диаграмм равновесия, показывающих относительное содержание отдельных продуктов ступенчатой диссоциации в зависимости от рН раствора. Доля каждой частицы рассчитывается по уравнениям типа (XI.43), считая анион кислоты центральным ионом, а ионы водорода лигандами.

Рассмотрим в качестве примера калориметрическое определение теплот кислотно-основного взаимодействия в растворах этилендиаминтетрауксусной кислоты. В кислом растворе она существует в виде шестиосновного двухзарядного катиона:



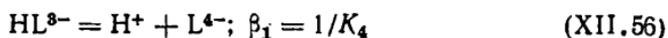
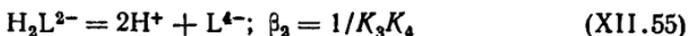
который условно обозначается как  $\text{H}_6\text{L}^{2+}$ . Равновесия в растворе этой кислоты можно представить схемой из шести уравнений ступенчатой диссоциации:



каждое из которых характеризуется своей константой диссоциации.

Для количественных расчетов иногда бывает удобнее пользоваться константами полной (суммарной) диссоциации каждой из частиц:





Тогда доля, например, частицы  $\text{H}_4\text{L}$  может быть вычислена по уравнению

$$\alpha_{\text{H}_4\text{L}} = \frac{\beta_4 [\text{H}^+]^4}{1 + \beta_1 [\text{H}^+] + \beta_2 [\text{H}^+]^2 + \beta_3 [\text{H}^+]^3 + \beta_4 [\text{H}^+]^4 + \frac{\beta_4 [\text{H}^+]^4}{\beta_5 [\text{H}^+]^5 + \beta_6 [\text{H}^+]^6}} \quad (\text{XII.57})$$

Аналогично вычисляется доля частицы, например,  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$ :

$$\alpha_{\text{H}_2\text{L}^{2-}} = \frac{\beta_2 [\text{H}^+]^2}{1 + \beta_1 [\text{H}^+] + \beta_2 [\text{H}^+]^2 + \beta_3 [\text{H}^+]^3 + \beta_4 [\text{H}^+]^4 + \frac{\beta_2 [\text{H}^+]^2}{\beta_5 [\text{H}^+]^5 + \beta_6 [\text{H}^+]^6}} \quad (\text{XII.58})$$

и т. д.

Рассчитанные по соотношениям типа (XII.57) и (XII.58) доли частиц при разном значении рН представлены на рис. 27 в виде диаграммы равновесия. Из диаграммы равновесий видно, что в области рН от 9 и выше в растворе этилендиаминтетрауксусной кислоты существуют только ионы  $\text{HL}^{3-}$  и  $\text{L}^{4-}$ . Если, следовательно, в

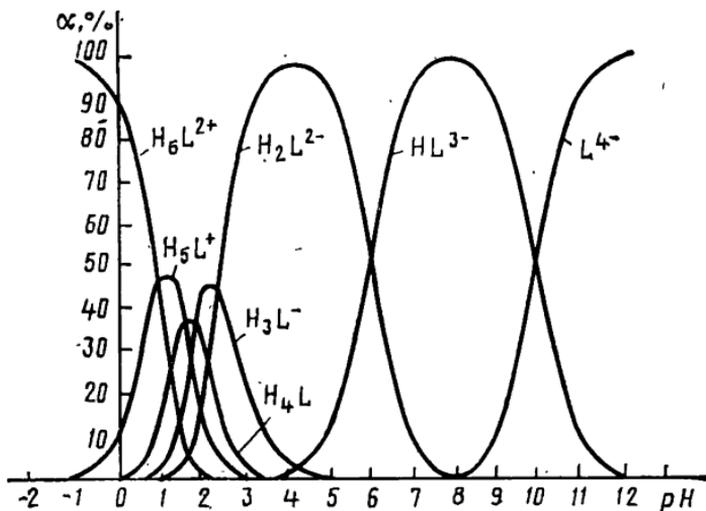


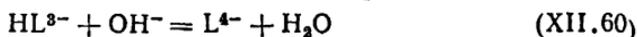
Рис. 27. Диаграмма равновесий в растворе этилендиаминтетрауксусной кислоты при 298,15 К ( $I=0$ )

раствор этилендиаминтетраацетата калия, например, с рН 9—10 ввести азотную или другую сильную кислоту, то равновесие (XII.50) сдвинется в левую сторону. Процесс, обратный (XII.50), будет оставаться практически единственным в растворе до тех пор, пока рН не станет 8. При дальнейшем понижении рН необходимо учитывать также процесс, обратный (XII.49). Таким образом, изменение энтальпии в процессе (XII.50) можно получить из результатов прямых калориметрических измерений:

$$\Delta_r H_{(XII.50)} = -\Delta_{mix} H_{(IV)} + \Delta_{dil} H, \quad (XII.59)$$

где  $\Delta_{mix} H_{(IV)}$  — энтальпия взаимодействия раствора сильной кислоты с раствором этилендиаминтетраацетата калия в присутствии «поддерживающего» электролита в области рН от 10 до 9,5;  $\Delta_{dil} H$  — энтальпия разведения раствора минеральной кислоты в «поддерживающем» электролите при том же значении ионной силы.

Рассчитанные по уравнению (XII.59) значения энтальпии диссоциации  $HL^{3-}$  приводятся в табл. 44 и 47. Изменение энтальпии в процессе (XII.50) может быть рассчитано также по энтальпии нейтрализации  $HL^{3-}$  раствором сильного основания, например КОН:



Тепловой эффект реакции (XII.60) может быть определен как теплота взаимодействия раствора КОН с раствором  $HL^{3-}$  при рН 9. Введенная щелочь в этих условиях реагирует на 90—95%, поэтому изменение энтальпии в процессе (XII.60) рассчитывается по уравнению

$$\Delta_r H_{(XII.60)} = (\Delta_{mix} h_{(IV)} - \Delta_{dil} h) / \Delta n, \quad (XII.61)$$

где  $\Delta_{mix} h_{(IV)}$  — тепловой эффект взаимодействия навески раствора КОН с раствором этилендиаминтетраацетата калия при рН 9 и фиксированной величине ионной силы, Дж;  $\Delta_{dil} h$  — теплота разведения раствора КОН в растворе «фонового» электролита, Дж;  $\Delta n = n_1 - n_2$ , если  $n_1$  — число молей щелочи, введенное в калориметрическом опыте;  $n_2$  — число молей щелочи, оставшееся в растворе после окончания калориметрического опыта.

Величина  $n_2$  рассчитывалась по константе равновесия (XII.60), а энтальпия диссоциации  $HL^{3-}$  — по уравнению

$$\Delta_r H_{(XII.50)} = \Delta_r H_{(XII.60)} \pm \Delta_r H_w, \quad (XII.62)$$

где  $\Delta_r H_w$  — энтальпия ионизации воды в растворе «фонового» электролита. Данные по теплотам нейтрализации  $\text{HL}^{3-}$  и теплотам диссоциации также помещены в табл. 44.

В области рН от 8 до 5, как показывает рис. 27, в растворе практически существуют только ионы  $\text{H}_2\text{L}^{3-}$  и  $\text{HL}^{3-}$  и, следовательно, в этой области рН практически единственным будет процесс (XII.49), и изменение энтальпии можно рассчитать по уравнению

$$\Delta_r H_{(\text{XII.49})} = -\Delta_{\text{mix}} H_{(\text{III})} + \Delta_{\text{dil}} H, \quad (\text{XII.63})$$

где  $\Delta_{\text{mix}} H_{(\text{III})}$  — энтальпия взаимодействия раствора  $\text{HNO}_3$  или  $\text{HClO}_4$  с частично нейтрализованным раствором этилендиаминтетраацетата калия в области рН 7–5,5;  $\Delta_{\text{dil}} H$  — энтальпия разведения минеральной кислоты. Результаты расчетов по уравнению (XII.63) приводятся в табл. 44.

Так же, как и в предыдущем случае, изменение энтальпии в процессе (XII.49) может быть рассчитано по энтальпии нейтрализации  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$  раствором сильного основания. В области рН 5,5–6,5 реакция протекает по схеме



Расчет равновесия показал, что полнота протекания реакции (XII.64) в условиях калориметрического опыта составляет 99,9%. Теплота нейтрализации  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$  вычислялась по формуле

$$\Delta_r H_{(\text{XII.64})} = \Delta_{\text{mix}} H_{(\text{III})} - \Delta_{\text{dil}} H, \quad (\text{XII.65})$$

где  $\Delta_{\text{mix}} H_{(\text{III})}$  — тепловой эффект взаимодействия комплексона III с гидроксидом калия в области рН 5,5–6,5;  $\Delta_{\text{dil}} H$  — теплота разведения раствора КОН в растворе «фонового» электролита.

Значения  $\Delta_r H$  (XII.64) приводятся в табл. 44. Энтальпия диссоциации  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$  рассчитывалась по уравнению, аналогичному (XII.62):

$$\Delta_r H_{(\text{XII.49})} = \Delta_r H_{(\text{XII.65})} + \Delta_r H_w. \quad (\text{XII.66})$$

Результаты расчетов приведены в табл. 44.

Данные табл. 44 показывают, что теплоты диссоциации  $\text{HL}^{3-}$  и  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$ , полученные двумя независимыми методами, полностью совпадают.

Тепловые эффекты диссоциации в нейтрализации  $\text{HL}^{2-}$  и  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$  в растворах  $\text{KNO}_3$  при 298,15 К (в кДж/моль)

Процесс	Ионная сила		
	0,3	0,5	1,0
$\text{HL}^{3-} = \text{L}^{4-} + \text{H}^+$	24,90±0,21	25,77±0,17	26,57±0,21
$\text{HL}^{3-} + \text{OH}^- = \text{L}^{4-} + \text{H}_2\text{O}$	-31,97±0,33	-31,26±0,21	-30,00±0,25
	(24,81±0,38)*	(25,65±0,29)*	(26,74±0,34*)
$\text{H}_2\text{L}^{2-} = \text{HL}^{3-} + \text{H}^+$	18,87±0,13	20,84±0,21	22,93±0,21
$\text{H}_2\text{L}^{2-} + \text{OH}^- = \text{HL}^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	-37,57±0,29	-35,48±0,25	-33,56±0,25
	(19,21±0,38)**	(21,38±0,29)**	(23,18±0,29)**

\* Энтальпия диссоциации  $\text{HL}^{3-}$  по уравнению (XII.62).\*\* Энтальпия диссоциации  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$  по уравнению (XII.66).

В области рН от 4,0 до 3,0 доминирует процесс (XII.48). Изменение энтальпии в этом процессе рассчитывается с учетом равновесной концентрации ионов водорода:

$$\Delta_r H_{(\text{XII.48})} = - \frac{(h_{\text{mix}} - h_{\text{dil}})}{C_{\text{K}} a + V [\text{H}^+]_{\text{исх}} - (V + \Delta') [\text{H}^+]_{\text{кон}}}, \quad (\text{XII.67})$$

где  $C_{\text{K}}$  — концентрация (моль/кг раствора);  $a$  — навеска (г) раствора минеральной кислоты ( $\text{HNO}_3$  или  $\text{HClO}_4$ );  $V$  — объем калориметрической жидкости (0,02 М раствора трилона Б),  $\Delta'$  — увеличение объема калориметрической жидкости за счет введения навески  $a$ ;  $[\text{H}^+]_{\text{исх}}$  и  $[\text{H}^+]_{\text{кон}}$  — равновесные концентрации ионов водорода в начале и в конце калориметрического опыта;  $h_{\text{mix}}$  — тепловой эффект взаимодействия (в Дж)  $a$  г раствора минеральной кислоты с раствором трилона Б;  $h_{\text{dil}}$  — тепловой эффект разведения (Дж) той же навески кислоты в растворе «поддерживающего» электролита при том же значении ионной силы. Значения энтальпии диссоциации  $\text{H}_3\text{L}^-$  приводятся в табл. 45 и 47.

В области рН от 0,5, до 2,5 (см. рис. 27) в растворе одновременно существует сложный набор частиц, являющихся продуктами ступенчатой диссоциации этилендиаминтетрауксусной кислоты. При любом значении рН в указанном интервале в растворе существует не менее трех-четырёх частиц, причем максимальное накопление

Тепловой эффект диссоциации  $\text{H}_3\text{L}^-$  и  $\text{H}_4\text{L}$   
 в растворах  $\text{NaClO}_4$  при 298,15 К ( $\Delta H$ , кДж/моль)

Процесс	Ионная сила		
	0,2	0,5	1,0
$\text{H}_3\text{L}^- = \text{H}_2\text{L}^{2-} + \text{H}^+$	$-5,48 \pm 0,04$	$-5,86 \pm 0,08$	$-6,19 \pm 0,17$
$\text{H}_4\text{L} = \text{H}_3\text{L}^- + \text{H}^+$	$-1,26 \pm 0,04$	$-1,51 \pm 0,04$	$-1,84 \pm 0,13$

ни одной из них не превышает 50%. Это делает практически невозможным раздельное экспериментальное определение энтальпий ступенчатой диссоциации кислоты по уравнениям (XII.45) — (XII.47). Можно, однако, выделить область рН, в которой решающее значение имеет диссоциация кислоты не более чем по двум ступеням. Так, например, в области рН от 4,0 до 2,5 в растворе в заметных количествах существуют лишь частицы  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{L}^-$  и  $\text{H}_4\text{L}$ . Доли других частиц в этой области рН пренебрежимо малы и тепловой эффект может быть связан с протеканием только процессов, обратных (XII.47) и (XII.48). Можно включить в рассмотрение также процесс



изменение энтальпии в котором связано с соответствующей характеристикой процессов (XII.47) и (XII.48):

$$-\Delta_r H_{(\text{XII.68})} = \Delta_r H_{(\text{XII.47})} + \Delta_r H_{(\text{XII.48})}. \quad (\text{XII.69})$$

Суммарное изменение энтальпии в процессах, обратных (XII.47) и (XII.48), может быть рассчитано из экспериментальных данных по уравнению (XII.67) с заменой в правой части этого уравнения знака минус на плюс. Найденный по этому уравнению тепловой эффект будет равен

$$\Delta \bar{n} \Delta_r H_{(\text{I и II})} = -\Delta_r H_{(\text{XII.48})} \Delta \alpha_{\text{H}_3\text{L}^-} + \Delta_r H_{(\text{XII.68})} \Delta \alpha_{\text{H}_4\text{L}}, \quad (\text{XII.70})$$

где  $\Delta_r H_{\text{I и II}}$  — изменение энтальпии в процессе (XII.68), отнесенное к 1 молю ионов водорода;  $\Delta \bar{n} = \bar{n}_{\text{кон}} - \bar{n}_{\text{исх}}$ , если  $\bar{n}_{\text{исх}}$  и  $\bar{n}_{\text{кон}}$  — среднее число  $\text{H}^+$ , приходящееся на 1 моль трилона Б, точнее на 1 моль  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$  в начале и

конец калориметрического опыта. Величина  $\bar{n}$  рассчитывается по уравнению

$$\bar{n} = \frac{[H_3L^-] + 2[H_4L]}{C_{H_4L}^0} = \frac{{}^1/K_1[H^+] + {}^2/2K_1K_2[H^+]^2}{1 + {}^1/K_1[H^+] + {}^1/K_1K_2[H^+]^2}, \quad (\text{XII.71})$$

где  $C_{H_4L}^0$  — общая концентрация трилона Б в растворе. Энтальпия диссоциации  $H_4L$  дана в табл. 45.

Трудности определения теплового эффекта присоединения протона по схемам, обратным (XII.45) и (XII.46), связаны с близостью констант равновесия этих процессов и со значительной диссоциацией ионов  $H_6L^{2+}$  и  $H_5L^+$  даже в кислом растворе. Это не позволило определить изменение энтальпии в ступенчатых процессах (XII.45) и (XII.46), однако суммарный тепловой эффект присоединения двух протонов по схеме



удалось измерить. Для этого были определены тепловые эффекты растворения кристаллической этилендиаминтетрауксусной кислоты в растворах азотной и хлорной кислот концентрации 1,0—3,0 моль/л и в растворах щелочных нитратов и перхлората натрия такой же молярности. Максимальное содержание частицы  $H_5L^+$  в конечном растворе калориметрического опыта не превышало 5—7%. Введение поправок на неполноту протекания реакции (XII.72) было сочтено излишним, так как погрешность за счет этого составляла лишь небольшую часть общей ошибки измерения.

Изменение энтальпии в процессе (XII.72) может быть рассчитано по уравнению

$$\Delta_r H_{(\text{XII.72})} = \Delta_{sol} H_{H_6L^{2+}} - \Delta_{sol} H_{H_4L}, \quad (\text{XII.73})$$

где  $\Delta_{sol} H_{H_6L^{2+}}$  — изменение энтальпии при растворении кристаллической  $H_4L$  в минеральной кислоте, в результате которого образуется  $H_6L^{2+}$ ;  $\Delta_{sol} H_{H_4L}$  — изменение энтальпии при растворении кристаллической  $H_4L$  в растворе электролита, в результате которого образуется молекула  $H_4L$  при той же величине ионной силы.

При растворении кристаллической  $H_4L$  в растворе электролита в принципе возможно протекание процессов (XII.47) — (XII.50). Расчеты равновесий показали, однако, что практическое значение имеют лишь процессы (XII.47) и (XII.48), так как диссоциация по схеме

Тепловой эффект протонирования  $H_4L$  при 298,15 К ( $\Delta H$ , кДж/моль)

$I$	$HNO_3$			$HClO_4$		
	$\Delta_{sol} H_{H_6L^{2+}}$	$\Delta_{sol} H_{H_4L}$	$\Delta_r H$ (XII.72)	$\Delta_{sol} H_{H_6L^{2+}}$	$\Delta_{sol} H_{H_4L}$	$\Delta_r H$ (XII.72)
1,0	27,87±0,17	28,24±0,17	-0,38±0,21	18,49±0,25	21,05±0,08	-2,55±0,13
2,0	25,27±0,29	22,64±0,08	2,64±0,29	13,81±0,08	18,95±0,29	-5,15±0,29
3,0	21,84±0,25	16,90±0,13	4,94±0,29	8,41±0,38	15,77±0,38	-7,36±0,50

Энтальпии диссоциации этилендиаминтетрауксусной кислоты в различных «фоновых» электролитах при 298,15 К ( $\Delta H$ , кДж/моль)

Процесс	$I$	$\Delta_r H$ в присутствии				
		$LiNO_3$	$KNO_3$	$NaNO_3$	$NaClO_4$	
$H_4L=H_3L^-+H^+$	0,2	-1,05±0,04	—	-1,13±0,08	-1,26±0,04	
	0,5	-0,80±0,08	-1,21±0,04	-0,96±0,08	-1,51±0,04	
	0,75	-0,63±0,08	-1,21±0,08	-0,92±0,08	-1,61±0,04	
	0,2	-4,85±0,13	-5,36±0,04	-5,36±0,13	-5,48±0,04	
	0,5	-3,81±0,04	-5,40±0,04	-5,23±0,04	-5,86±0,08	
$H_2L^{2-}=HL^{3-}+H^+$	0,75	-3,01±0,17	-5,52±0,04	-4,81±0,13	-5,86±0,13	
	0,2	—	19,04±0,04	19,21±0,33	19,04±0,04	
	0,5	20,59±0,29	21,09±0,04	21,25±0,25	21,05±0,04	
	1,0	22,89±0,29	23,05±0,04	24,02±0,29	23,97±0,04	
	0,2	—	24,64±0,04	—	—	
$HL^{3-}=L^{4-}+H^+$	0,5	—	25,69±0,04	—	—	
	1,0	—	26,65±0,04	—	—	

Т а б л и ц а 47

(XII.49) в растворе  $H_4L$  происходит не более чем на 0,1%, а по схеме (XII.50) еще в меньшей степени. Величина  $\Delta_{sol}H_{H_4L}$  связана с экспериментально измеряемой энтальпией растворения кристаллической  $H_4L$  в растворе электролита уравнением

$$\Delta_{sol}H_{H_4L} = -\alpha_{H_3L} \Delta_r H_{(XII.72)} - \alpha_{H_2L^2} \Delta_r H_{(XII.48)} + \Delta_r H_{экср}, \quad (XII.74)$$

где  $\alpha$  — доля частицы, указанной нижним индексом.

Равновесный состав раствора рассчитывался на ЭВМ. Опыт показал, что в растворе любого щелочного нитрата при фиксированной ионной силе  $\Delta_{sol}H_{H_4L}$  остается одинаковой. В растворе перхлората натрия теплота растворения принимает уже другое значение. Результаты измерений приведены в табл. 46.

Как показывают данные табл. 46, энтальпия протонирования существенно зависит от природы и концентрации минеральной кислоты. С ростом концентрации кислоты процесс протонирования становится более эндотермичным в растворах азотной кислоты и более экзотермичным в растворах хлорной. На рис. 28 приводится обработка этих данных в соответствии с уравнением (VIII.110). Как видно, точки вполне удовлетворительно укладываются на прямые, которые отсекают на ординате отрезки, равные  $\Delta_r H^0$  (XII.72). В пределах ошибки опыта отрезки одинаковы. Среднее значение равно:  $\Delta_r H^0_{(XII.72)} = -1,9 \pm 1,1$  кДж/моль.

В табл. 47 приводятся данные о теплотах диссоциации этилендиаминтетрауксусной кислоты в растворах разной ионной силы, созданной разными «фоновыми» электролитами.

Графическая обработка данных табл. 47 в соответствии с уравнением (VIII.110) позволяет рассчитать энтальпию диссоциации кислоты в стандартном растворе.

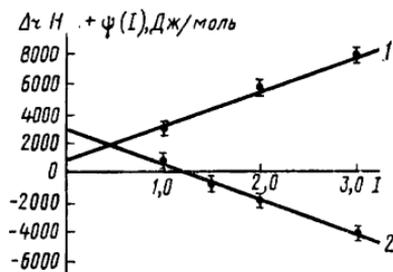


Рис. 28. Графическое определение теплоты диссоциации  $H_6L^{2+}$  при нулевой ионной силе и 298,15 К: 1 —  $HClO_4$ ; 2 —  $HNO_3$ .

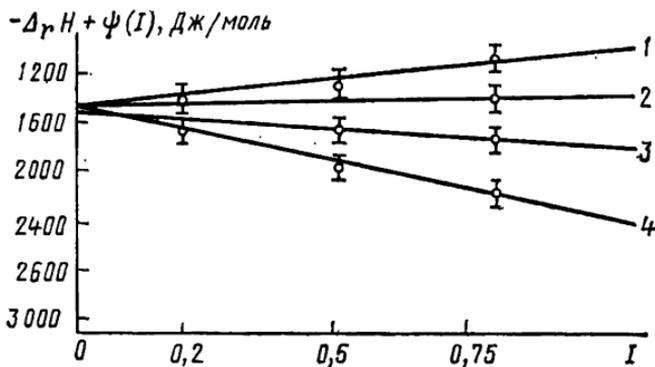


Рис. 29. Графическое определение ступенчатой теплоты диссоциации  $H_4L$  при нулевой ионной силе и 298,15 К:  
 1 —  $LiNO_3$ ; 2 —  $NaNO_3$ ; 3 —  $KNO_3$ ; 4 —  $NaClO_4$

Некоторые примеры графической обработки приводятся на рис. 29 и 30.

Точки вполне удовлетворительно укладываются на прямые для каждого «фонового» электролита. При экстраполяции на нулевую ионную силу прямые отсекают на оси ординат отрезки, равные изменению энтальпии при диссоциации кислоты в стандартном растворе. Величина отрезков, отсекаемых разными прямыми, сохраняет вполне удовлетворительное постоянство, как это и следовало ожидать в соответствии с физическим смыслом стандартного теплового эффекта. Стандартные термодинамические характеристики диссоциации этилендиаминтетрауксусной кислоты при 298,15К приведены в табл. 48.

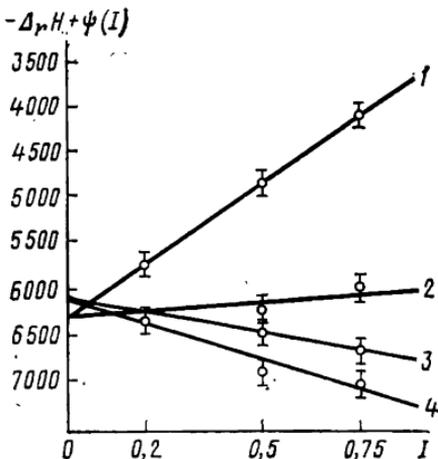


Рис. 30. Графическое определение ступенчатой теплоты диссоциации  $H_3L^-$  при нулевой ионной силе и 298,15 К:  
 1 —  $LiNO_3$ ; 2 —  $NaNO_3$ ; 3 —  $KNO_3$ ; 4 —  $NaClO_4$

Независимое прямое определение изменения энтальпии в процессе суммарной диссоциации

Термодинамические характеристики диссоциации этилендиаминтетрауксусной кислоты при 298,15 К

Процесс	$-\lg K^0$	$\Delta_r H^0$ , кДж/моль	$\Delta_r S^0$ , Дж/(моль·К)	$\Delta_{Cr}^0$ , Дж/(моль·К)
$H_6L^{2+} = H_4L + 2H^+$	$2,19 \pm 0,16$	$1,9 \pm 1,1$	$-35,5 \pm 4,8$	—
$H_4L = H_3L^- + H^+$	$2,21 \pm 0,05$	$-1,51 \pm 0,21$	$-47,4 \pm 1,2$	—
$H_3L^- = H_2L^{2-} + H^+$	$3,12 \pm 0,02$	$-6,19 \pm 0,25$	$-80,5 \pm 0,9$	-205
$H_2L^{2-} = HL^{3-} + H^+$	$6,81 \pm 0,04$	$16,86 \pm 0,25$	$-73,8 \pm 1,1$	-167
$HL^{3-} = L^{4-} + H^+$	$11,15 \pm 0,08$	$22,59 \pm 0,17$	$-137,6 \pm 1,6$	-126

Энтальпия реакций образования хлоридных комплексов висмута при  $I = 4,0$ 

Реакция	$\Delta_r H$ , Дж/моль, при		
	288,15 К	298,15 К	308,15 К
$Bi^{3+} + Cl^- = BiCl^{2+}$	$0,92 \pm 0,17$	$2,18 \pm 0,17$	$3,72 \pm 0,17$
$Bi^{3+} + 2Cl^- = BiCl_2^+$	$22,6 \pm 2,5$	$26,4 \pm 2,1$	$2,87 \pm 2,1$
$Bi^{3+} + 3Cl^- = BiCl_3$	$-21,3 \pm 2,1$	$-19,2 \pm 1,7$	$-15,2 \pm 1,7$
$Bi^{3+} + 4Cl^- = BiCl_4^-$	$16,7 \pm 2,1$	$17,7 \pm 1,7$	$17,2 \pm 1,7$
$Bi^{3+} + 5Cl^- = BiCl_5^{2-}$	$-33,5 \pm 1,3$	$-30,6 \pm 0,8$	$-27,8 \pm 0,8$

этилендиаминтетрауксусной кислоты по схеме



дало результат  $\Delta_r H^0_{(\text{XII.75})} = 31,38 \pm 0,84$  кДж/моль. Эта величина близка к значению, полученному при суммировании данных табл. 48.

#### 4. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Калориметрические методики определения тепловых эффектов реакций комплексообразования чаще всего основываются на измерении энтальпий растворения кристаллических веществ или энтальпий смешения растворов. В качестве примера рассмотрим определение тепловых эффектов образования хлоридных комплексов висмута и некоторых этилендиаминтетраацетатных комплексов. Тепловой эффект образования хлоридных комплексов висмута был рассчитан из калориметрических данных по энтальпии взаимодействия раствора перхлората висмута в 4 н.  $\text{HClO}_4$  и смеси, содержащей хлорную и соляную кислоты, при той же суммарной концентрации. Содержание  $\text{HCl}$  в смеси изменялось от  $10^{-2}$  до 1 М. Образование хлоридных комплексов висмута происходило по схеме



где  $n$  изменялся от 1 до 5.

Изменение энтальпии в процессах типа (XII.76) можно представить уравнением

$$\Delta_r H = \alpha_1 \Delta_r H_1 + \alpha_2 \Delta_r H_2 + \alpha_3 \Delta_r H_3 + \alpha_4 \Delta_r H_4 + \alpha_5 \Delta_r H_5, \quad (\text{XII.77})$$

где  $\Delta_r H$  — теплота взаимодействия раствора  $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$  с раствором смеси  $\text{HCl} + \text{HClO}_4$  с учетом теплоты разведения  $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ ;  $\Delta_r H_1, \Delta_r H_2, \Delta_r H_3, \Delta_r H_4, \Delta_r H_5$  — энтальпии реакции (XII.76) при  $n$ , меняющемся от 1 до 5;  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5$  — доли этих частиц в растворе, рассчитываемые по данным о константах устойчивости и концентрации хлорида. Величины  $\Delta_r H_n$  находили решением уравнений типа (XII.77) на ЭВМ. Значения тепловых эффектов реакций образования хлоридных комплексов висмута приведены в табл. 49.

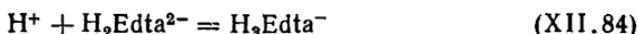
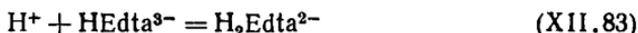
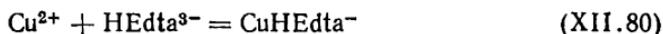
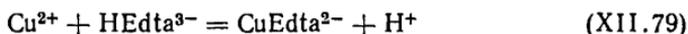
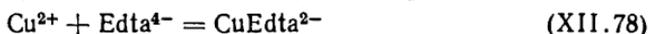
С увеличением температуры реакции комплексообразования

зования становятся более эндотермичными или менее экзотермичными.

Тепловой эффект процесса образования этилендиаминтетраацетатного комплекса меди определяли при смешении раствора нитрата меди с нейтрализованным до рН 10,3—10,5 раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты. Для поддержания заданного значения ионной силы раствора использовали нитрат калия.

Контрольные измерения рН показали, что в результате калориметрического опыта рН раствора в калориметрическом сосуде изменялся от 10,3—10,5 до 5,9—6,5 в зависимости от концентрации иона  $\text{Cu}^{2+}$ . Такое изменение рН определяется протеканием реакции взаимодействия  $\text{HEdta}^{3-} + \text{Cu}^{2+} = \text{CuEdta}^{2-} + \text{H}^+$ . В зависимости от ионной силы и температуры доля  $\text{HEdta}^{3-}$  в исходном растворе этилендиаминтетрауксусной кислоты изменялась от 30 до 40%.

При смешении растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{K}_3\text{HEdta}$  в калориметре могут протекать следующие реакции:



Равновесный состав раствора в каждом опыте рассчитывали на ЭВМ. Доли образующихся частиц состава  $\text{CuHEdta}^-$ ,  $\text{CuOHEdta}^{3-}$  и  $\text{H}_3\text{Edta}^-$  в сумме составляли менее 1%, поэтому поправки на тепловой эффект их образования в расчеты не вводились. Доля комплекса  $\text{CuEdta}^{2-}$  составляет свыше 99,90%, т. е. неполнотой протекания реакции можно было пренебречь. Если изменение энтальпии в процессах (XII.78), (XII.79), (XII.82) и (XII.83) обозначить как  $\Delta_r H_1$ ,  $\Delta_r H_2$ ,  $\Delta_r H_5$  и  $\Delta_r H_6$ , а долю каждой частицы, образовавшейся в том же процессе в расчете на 1 моль иона  $\text{Cu}^{2+}$ , как  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_5$  и  $\alpha_6$ , то можно записать

$$\Delta_{mix}H = \alpha_1\Delta_r H_1 + \alpha_2\Delta_r H_2 + \alpha_5\Delta_r H_5 + \alpha_6\Delta_r H_6 + \Delta_{dil}H, \quad (\text{XII.85})$$

где  $\Delta_{mix}H$  — тепловой эффект смешения растворов

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{KН}_3\text{Edta}$  в расчете на 1 моль  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\Delta_{dil}H$  — тепловой эффект разведения раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в растворе «фонового» электролита.

Тепловой эффект процесса (XII.79) можно рассматривать как алгебраическую сумму тепловых эффектов процессов (XII.78) и (XII.82):

$$\Delta_r H_{(XII.79)} = \Delta_r H_{(XII.78)} - \Delta_r H_{(XII.82)}, \quad (XII.86)$$

поэтому вместо (XII.85) можно записать

$$\Delta_{mix}H = (\alpha_1 + \alpha_2)\Delta_r H_1 + (\alpha_2 - \alpha_5)\Delta_r H_5 + \alpha_6\Delta_r H_6 + \Delta_{dil}H, \quad (XII.87)$$

где  $(\alpha_1 + \alpha_2)$  — суммарная доля комплекса  $\text{CuEdta}^{2-}$ , близкая к 1 (0,999 и больше). Уменьшение доли  $(\alpha_2 - \alpha_5)$  частицы  $\text{HEdta}^{3-}$  в результате проведения калориметрического опыта можно рассчитать как

$$(\alpha_2 - \alpha_5) = \frac{[\text{HL}]_{\text{кон}} - [\text{HL}]_{\text{нач}}}{C_{\text{Cu}^{2+}}^0}, \quad (XII.88)$$

где  $[\text{HL}]_{\text{нач}}$  и  $[\text{HL}]_{\text{кон}}$  — равновесные концентрации частицы  $\text{HEdta}^{3-}$  в калориметрическом сосуде соответственно

Т а б л и ц а 50

**Термодинамические характеристики реакции образования комплекса  $\text{CuEdta}^{2-}$**

$T, \text{K}$	$I$	$\lg \beta$ ( $\pm 0,04$ )	$-\Delta_r H^0_{\text{CuEdta}^{2-}}$ , кДж/моль	$\Delta_r S^0_{\text{CuEdta}^{2-}}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta_r C_p^0$ , Дж/(моль·К)
288,15	0	20,69	$34,5 \pm 1,1$	$276,4 \pm 3,9$	
	0,3	18,31	$38,3 \pm 0,6$	$217,6 \pm 2,2$	
	0,5	18,24	$39,1 \pm 0,3$	$213,5 \pm 1,3$	
	1,0	18,06	$40,4 \pm 0,6$	$205,5 \pm 2,3$	
298,15	0	20,47	$33,2 \pm 1,3$	$280,4 \pm 4,4$	$117 \pm 42$
	0,3	18,07	$38,0 \pm 0,6$	$218,4 \pm 2,2$	$58 \pm 21$
	0,5	17,99	$38,4 \pm 0,8$	$215,5 \pm 2,2$	$67 \pm 21$
	1,0	17,80	$40,0 \pm 0,8$	$206,5 \pm 2,8$	$50 \pm 21$
308,15	0	20,31	$32,1 \pm 0,6$	$284,7 \pm 3,9$	
	0,3	17,89	$37,2 \pm 0,3$	$221,8 \pm 2,2$	
	0,5	17,80	$37,7 \pm 0,5$	$218,4 \pm 2,2$	
	1,0	17,70	$39,4 \pm 0,3$	$209,1 \pm 2,2$	

\* Данные по  $\Delta_r C_p$  относятся ко всей области исследуемых температур.

но до и после проведения опыта;  $C_{Cu^{2+}}^0$  — общая концентрация иона меди в калориметрическом сосуде.

Тепловой эффект реакции образования комплекса  $CuEdta^{2-}$  из ионов  $Cu^{2+}$  и  $Edta^{4-}$  определяли по уравнению

$$\Delta_r H_{CuEdta^{2-}} = \Delta_{mix} H - \Delta_{dil} H - \frac{[HL]_{кон} - [HL]_{нач}}{C_{Cu^{2+}}^0} \Delta_r H_{(XII.82)} - \frac{[H_2L]}{C_{Cu^{2+}}^0} \Delta_r H_{(XII.83)}. \quad (XII.89)$$

Среднеарифметические величины теплового эффекта реакции образования комплекса  $CuEdta^{2-}$  приведены в табл. 50.

Тепловые эффекты при нулевой ионной силе получены по уравнению (VIII.110). Значения  $\Delta_r C_p$  находились как угловой коэффициент прямой  $\Delta_r H = f(T)$ . Аналогичные данные для этилендиаминтетраацетатного комплекса никеля приводятся в табл. 51.

Т а б л и ц а 51

**Термодинамические характеристики реакции образования комплекса  $NiEdta^{2-}$**

$T, K$	$I$	$\lg \beta$ ( $\pm 0,06$ )	$\Delta_r H^0$ , кДж/моль	$\Delta_r S^0$ , Дж/(моль·К)	$\Delta_r C_p^0$ , Дж/(моль·К)
288,15	0	20,49	$-30,04 \pm 0,50$	$288,0 \pm 2,1$	
	0,3	18,12	$-33,77 \pm 0,17$	$229,7 \pm 1,3$	
	0,5	18,04	$-34,43 \pm 0,21$	$225,9 \pm 1,3$	
	1,0	17,86	$-35,56 \pm 0,21$	$218,5 \pm 1,3$	
298,15	0	20,30	$-28,03 \pm 0,50$	$294,6 \pm 1,3$	$161 \pm 30$
	0,3	17,91	$-32,47 \pm 0,17$	$233,9 \pm 1,3$	$107 \pm 13$
	0,5	17,82	$-33,10 \pm 0,13$	$220,1 \pm 1,3$	$121 \pm 13$
	1,0	17,63	$-34,64 \pm 0,21$	$221,3 \pm 1,3$	$111 \pm 13$
308,15	0	20,17	$-26,82 \pm 0,38$	$299,1 \pm 1,7$	
	0,3	17,75	$-31,63 \pm 0,17$	$237,2 \pm 1,3$	
	0,5	17,66	$-32,01 \pm 0,08$	$234,2 \pm 1,3$	
	1,0	17,46	$-33,35 \pm 0,13$	$226,0 \pm 1,3$	

\* Данные по  $\Delta_r C_p$  относятся ко всей области исследуемых температур.

В заключение рассмотрим определение теплового эффекта реакции образования этилендиаминтетраацетатного комплекса циркония. Устойчивость образующегося комплекса  $ZrL$  довольно высока — при 298,15 К она характеризуется величиной  $\lg \beta = 29,4$ . Энтальпия взаимодействия циркония (IV) с ЭДТУ кислотой была определена по трем независимым методикам.

По первой методике навеску кристаллического  $ZrCl_4$  растворяли в 0,001 моль/л растворе трилона Б с  $pH_{исх}$  5,00 без добавок постороннего электролита. Экспериментальные данные по теплотам растворения приведены в табл. 52.

Т а б л и ц а 52

Энтальпия растворения кристаллического  $ZrCl_4$  в 0,001 М растворе трилона Б [ $\Delta_r H_1$  (эксп)] при 298,15 К ( $pH_{исх}$  5,00;  $C_{тр} = 0,0011623$  моль/кг раствора;  $n_{тр} = 5,80 \cdot 10^{-5}$ )

Навеска $ZrCl_4$ , г	$n_{Zr} \cdot 10^5$ , моль	$-\Delta_r H_1$ (эксп), кДж/моль	$n_{обр. H_3L^-} \times \Delta_r H$ (XII.91) кДж/моль	$(\Delta_r H_1$ (эксп) — $-\Delta_r H_{обр. H_3L^-} \times \Delta_r H$ (XII.91))	$pH_{кон}$
0,00902	3,8707	256,4	1,51	257,9	2,88
0,01119	4,8020	256,7	0,88	257,5	2,74
0,01162	4,9865	257,6	0,71	258,3	2,71
0,01197	5,1367	257,7	0,59	257,7	2,69
0,01350	5,7930	257,7	0,00	257,7	2,64
				$-257,8 \pm 1,3$	

По второй методике навеску кристаллического  $ZrCl_4$  растворяли в хлорнокислом растворе комплексона III, затем примерно такое же количество  $ZrCl_4$  растворяли в хлорной кислоте той же концентрации. Экспериментальные данные по теплотам растворения  $ZrCl_4$  в указанных растворах приведены в табл. 53.

По третьей методике навеску кристаллического трилона Б растворяли в хлорнокислом растворе хлорида циркония. Концентрация циркония в растворах не превышала пороговую концентрацию образования полимеров ( $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л). Затем примерно такое же количество трилона Б растворяли в растворе  $HClO_4$  такой же концентрации. Экспериментальные данные приведены в табл. 54.

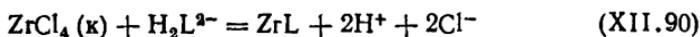
Изменения энтальпии в процессе (XII.96) в растворах хлорной кислоты, найденные во второй методике при 298,15 К  
( $n_{\text{тр}} = 0,58051 \cdot 10^{-3}$  моль)

Навеска $ZrCl_4$ , г	$-\Delta_r H_2(\text{эксп})$ , кДж/моль	$-\Delta_r H(X.68)$ , кДж/моль	$\Delta_r H(XII.96)$ , кДж/моль
2н. $HClO_4 + 0,01 M_{\text{тр}}$			
0,00465	239,1	263,0	23,89
0,00544	238,1	262,6	24,44
0,00606	237,3	262,4	25,10
0,00649	237,4	262,3	24,90
0,00846	237,3	261,3	23,97
0,00991	236,1	260,9	24,77
			24,52±0,21
3н. $HClO_4 + 0,01 M_{\text{тр}}$			
0,00381	237,0	260,9	23,89
0,00556	234,6	259,8	25,23
0,00692	235,6	259,2	23,64
0,00855	234,1	258,6	24,48
0,00999	234,6	257,9	23,39
0,01273	234,0	256,9	22,93
			23,93±0,33
3н. $HClO_4 + 0,1 M_{\text{тр}}$ ( $n_{\text{тр}} = 5,8051 \cdot 10^{-3}$ моль)			
0,00525	235,4	259,8	24,39
0,00593	234,9	259,8	24,89
0,00698	234,9	259,2	24,35
0,00830	234,4	258,6	24,23
0,00926	234,3	257,9	23,64
0,00996	235,4	257,9	22,55
			24,02±0,33
3н. $HClO_4 + 0,01 M_{\text{тр}}$			
0,00457	227,4	252,0	24,52
0,00670	229,1	252,3	23,18
0,00684	228,7	252,3	23,56
0,00790	227,5	251,8	24,27
0,01015	224,0	247,5	23,56
0,01354	225,3	248,2	22,89
			23,26±0,25

Энтальпия растворения кристаллического трилона Б  $[\Delta_r H_3 \text{ (эксп)}]$  в хлорнокислом растворе  $ZrCl_4$  и изменение энтальпии в процессе (XII.96)  $(\Delta_r H_{(XII.96)})$ , при 298, 15К

Навеска трилона Б, г	$n_{Zr} \cdot 10^4$ , моль	$\Delta_r H_3 \text{ (эксп)}$ , кДж/моль	$\Delta_r H_{(XII.96)}$ , кДж/моль
2 н. $HClO_4$ $(\Delta_r H_{(XII.99)} = 14,27 \pm 0,08 \text{ кДж/моль})$			
0,1001	0,71770	20,79	24,56
0,1009	0,79182	21,38	24,39
0,1010	0,79181	21,34	24,35
0,1033	0,29700	16,90	24,60
0,1041	0,54411	19,00	24,48
0,1068	0,52401	18,74	24,52
			<u>24,48 ± 0,13</u>
3н. $HClO_4$ $(\Delta_r H_{(XII.99)} = 6,15 \pm 0,04 \text{ кДж/моль})$			
0,0463	0,55601	17,24	24,85
0,0519	0,26091	10,63	24,64
0,0540	0,65551	17,70	24,73
0,0558	0,20259	9,54	25,10
0,0589	0,36611	12,26	25,06
0,0663	0,42082	12,59	25,36
			<u>24,98 ± 0,34</u>
3,7 н. $HClO_4$ $(\Delta_r H_{(XII.99)} = 0 \pm 0,04 \text{ кДж/моль})$			
0,0996	-0,64661	23,93	23,93
0,1045	0,64062	24,27	24,27
0,1063	0,21821	23,43	23,43
0,1073	0,25101	23,47	23,47
0,1118	0,37772	24,18	24,18
0,1168	0,57601	24,23	24,23
			<u>23,93 ± 0,17</u>

При растворении кристаллического  $ZrCl_4$  в 0,001 М растворе трилона Б с  $pH_{исх}$  5,00 (первая методика) протекают следующие основные процессы:

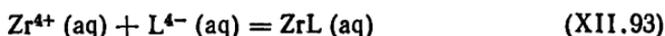


Устойчивость образующегося комплекса циркония достаточно велика, поэтому связывание циркония по схеме (XII.90), как показывают расчеты, в условиях опыта превышает 99,999%. Экспериментально наблюдаемый тепловой эффект растворения  $ZrCl_4$  ( $\Delta_r H_{1(\text{эксп})}$ ) можно представить как

$$\Delta_r H_{1(\text{эксп})} = \Delta_r H_{(\text{XII.90})} + n_{\text{обр. } H_3L^-} \cdot \Delta_r H_{(\text{XII.91})}, \quad (\text{XII.92})$$

где  $\Delta_r H_{(\text{XII.90})}$  и  $\Delta_r H_{(\text{XII.91})}$  — изменение энтальпии в процессах (XII.90) и (XII.91) соответственно;  $n_{\text{обр. } H_3L^-}$  — число молей образованвшегося  $H_3L^-$  в расчете на 1 моль введенного в раствор  $ZrCl_4$ .

Процесс (XII.90) суммирует несколько более простых реакций: (X.68), (XII.55) и

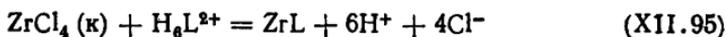


В соответствии с этим уравнение (XII.92) запишется следующим образом:

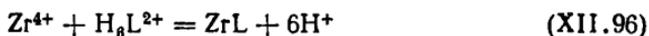
$$\begin{aligned} \Delta_r H_{1(\text{эксп})} &= \Delta_r H_{(\text{X.68})} + \Delta_r H_{\text{компл}} + \\ &+ n_{\text{обр. } H_3L^-} \Delta_r H_{(\text{XII.91})} + \Delta_r H_{(\text{XII.55})}. \end{aligned} \quad (\text{XII.94})$$

Изменение энтальпии в процессе взаимодействия  $Zr^{4+}$  с  $L^{4-}$  по схеме (XII.93) можно определить из уравнения (XII.94). При этом допускается, что  $\Delta_r H_{1(\text{эксп})}$  при ионной силе порядка  $10^{-3}$  равно изменению энтальпии при нулевой ионной силе  $\Delta_r H_{1(\text{эксп})}^0$ . Введение каких-либо поправок было сочтено излишним, так как погрешность в экспериментальном определении изменения энтальпии перекрывает погрешность за счет данного приближения. Величины  $\Delta_r H_{(\text{XII.91})}^0 = -6,19 \pm 0,17$  кДж/моль,  $\Delta_r H_{(\text{X.68})}^0 = -295,7 \pm 1,2$  кДж/моль,  $\Delta_r H_{(\text{XII.55})} = 39,50 \pm \pm 0,29$  кДж/моль определены ранее. Подстановка этих величин и данных табл. 52 в уравнение (XII.94) дает  $\Delta_r H_{\text{компл}}^0 = -1,76 \pm 1,80$  кДж/моль.

При кислотности  $\{H^+\} > 1$  моль/л ЭДТУ кислота присутствует в растворе в основном в виде  $H_6L^{2+}$ . Поэтому при растворении кристаллического  $ZrCl_4$  в хлорнокислом растворе трилона Б (методика 2) преимущественно протекает процесс



Процесс (XII.95) можно представить как сумму (X.68) и (XII.96):



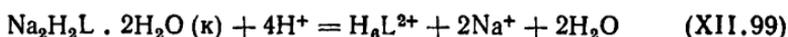
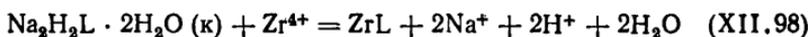
Экспериментально наблюдаемый тепловой эффект растворения в данном случае  $[\Delta_r H_{2(\text{эксп})}]$  будет равен

$$\Delta_r H_{2(\text{эксп})} = \Delta_r H_{(\text{X.68})} + \Delta_r H_{(\text{XII.96})}, \quad (\text{XII.97})$$

где  $\Delta_r H_{(\text{X.68})}$  и  $\Delta_r H_{(\text{XII.96})}$  — изменение энтальпии в процессах (X.68) и (XII.96) соответственно.

Учитывая, что связывание  $\text{Zr}^{4+}$  в условиях опыта превышает 99,99%, тепловой эффект процесса (XII.96) находим из уравнения (XII.97). Полученные результаты приведены в табл. 53.

При растворении кристаллического трилона Б в хлорнокислых растворах хлорида циркония (третья методика) основное значение имеют процессы:



В отсутствие циркония в растворе процесс (XII.98) исключается и остается лишь (XII.99). При вычитании (XII.99) из (XII.98) получаем (XII.96). Тепловой эффект процесса (XII.96) из этих данных может быть рассчитан по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{(\text{XII.96})} &= \frac{\Delta_r H_{3 \text{ эксп}} - \alpha_{\text{несв. тр}} \Delta_r H_{(\text{XII.99})}}{(1 - \alpha_{\text{несв. тр}})} - \Delta_r H_{(\text{XII.99})} = \\ &= \frac{\Delta_r H_{3 \text{ эксп}} - \Delta_r H_{(\text{XII.99})}}{\alpha_{\text{связ. тр}}}, \end{aligned} \quad (\text{XII.100})$$

где  $\Delta_r H_{3 \text{ эксп}}$  — экспериментально наблюдаемый тепловой эффект при растворении трилона Б в хлорнокислом растворе циркония;  $\Delta_r H_{(\text{XII.96})}$  и  $\Delta_r H_{(\text{XII.99})}$  — изменение энтальпии в процессах (XII.96) и (XII.99) соответственно;  $\alpha_{\text{несв. тр}}$  — доля трилона Б в растворе, несвязанного в комплекс с цирконием;  $\alpha_{\text{связ. тр}}$  — доля связанного в комплекс трилона Б в растворе.

Общая концентрация трилона Б в растворе примерно в 10 раз превышала концентрацию циркония ( $n_{\text{тр}}/n_{\text{Zr}} \approx 10$ ). Доля связанного трилона Б ( $\alpha_{\text{связ. тр}}$ ) в растворе после проведения калориметрического опыта рассчитывалась по формуле

$$\alpha_{\text{связ. тр}} = \frac{n_{\text{связ. тр}}}{n_{\text{тр. в р-ре}}} = \frac{n_{\text{Zr в р-ре}}}{n_{\text{тр. в р-ре}}}, \quad (\text{XII.101})$$

где  $n_{\text{связ.тр}} = n_{\text{Zr}}$  — число молей трилона Б, связанного с Zr (IV), если  $n_{\text{Zr}}$  — число молей Zr в растворе;  $n_{\text{тр. в р-ре}}$  — число молей трилона Б, введенного в раствор циркония.

Как видно из табл. 53 и 54, энтальпии взаимодействия циркония (IV) с ЭДТУ кислотой по схеме (XII.96), найденные двумя независимыми путями, довольно хорошо согласуются между собой. Независимость  $\Delta H_{(\text{XII.96})}$  от концентрации трилона Б также является подтверждением корректности подхода к расчету энтальпии взаимодействия циркония (IV) с ЭДТУ кислотой в растворе. Тепловой эффект процесса (XII.96) не зависит от концентрации  $\text{ZrCl}_4$ , следовательно, в растворе образуются только моноядерные комплексы  $\text{ZrL}$ .

Обработка данных второй методики по уравнению (VIII.100) методом наименьших квадратов дает  $\Delta_r H^0_{(\text{XII.96})} = 29,41 \pm 0,34$  кДж/моль; по данным третьей методики получили  $\Delta_r H^0_{(\text{XII.96})} = 29,33 \pm 0,34$  кДж/моль. Наиболее вероятной будет средневзвешенная величина  $\Delta_r H^0_{\text{ср}} = 29,37 \pm 0,25$  кДж/моль.

Если процесс (XII.96) представить как сумму процессов (XII.93) и (XII.51), то тепловой эффект собственно комплексообразования  $\text{Zr}^{4+}$  с  $\text{L}^{4-}$  будет разностью:

$$\Delta_r H_{\text{компл}} = \Delta_r H_{(\text{XII.96})} - \Delta_r H_{(\text{XII.51})}. \quad (\text{XII.102})$$

Стандартный тепловой эффект диссоциации протонированной ЭДТУ кислоты  $\Delta_r H_{(\text{XII.51})}(298,15 \text{ K}) = 32,01 \pm 0,63$  кДж/моль был определен ранее. Тогда по уравнению (XII.102) получаем  $\Delta_r H_{\text{компл}} = -2,64 \pm 0,67$  кДж/моль. Эта величина находится в полном соответствии с результатами первой методики. Наиболее вероятным значением  $\Delta_r H^0_{\text{компл}}$ , полученным по трем независимым методикам, будет, очевидно, средневзвешенная  $\Delta_r H^0_{\text{компл}} = -2,59 \pm 0,63$  кДж/моль.

Т а б л и ц а 55

Термодинамические характеристики процесса  $\text{Zr}^{4+} + \text{L}^{4-} = \text{ZrL}$   
 $[\Delta_r C_p^0 = 380 \pm 40 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})]$

$T, \text{ K}$	$\Delta_r G^0,$ кДж/моль	$\Delta_r H^0,$ кДж/моль	$\Delta_r S^0,$ Дж/(моль·K)
288,15	$-181,04 \pm 0,29$	$-6,07 \pm 0,71$	$607,1 \pm 2,5$
298,15	$-187,15 \pm 0,29$	$-2,59 \pm 0,63$	$618,8 \pm 2,5$
308,15	$-193,43 \pm 0,29$	$1,46 \pm 0,71$	$632,6 \pm 2,5$

В табл. 55 приводится сводка стандартных термодинамических характеристик реакции образования этилендиаминтетраацетатного комплекса циркония из ионов  $Zr^{4+}$  и  $L^{4-}$  в растворе.

Данные при 288,15 и 308,15 К получены по третьей методике, т. е. по энтальпии растворения кристаллического трилона Б.

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ  
НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
РЕАКЦИЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ**

**1. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ  
В РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ**

Температурная зависимость констант устойчивости координационных соединений может быть получена при интегрировании уравнения изобары реакции:

$$\lg \beta = - \frac{\Delta_r H_0}{2,303RT} + \frac{1}{2,303R} \int \frac{dT}{T^2} \int \Delta_r C_p dT. \quad (\text{XIII.1})$$

Установление общих закономерностей в температурной зависимости  $\beta$  существенно затрудняется крайне малой изученностью  $\Delta_r C_p$  реакций координационной химии. Однако имеющийся экспериментальный материал все же позволяет выделить несколько групп реакций комплексообразования в зависимости от  $\Delta_r C_p$ : а)  $\Delta_r C_p = 0$ ; б)  $\Delta_r C_p = \text{const}$  ( $\text{const} \neq 0$ ); в)  $\Delta_r C_p = f(T)$ .

При  $\Delta_r C_p = 0$  тепловой эффект реакции не зависит от температуры. К этой группе относятся реакции образования координационных соединений главным образом с нейтральными лигандами (аммиаком, аминами и т. п.) — так называемые изозарядные реакции комплексообразования. Эта же особенность свойственна другим изозарядным реакциям, как, например, реакциям нейтрализации слабых кислот и оснований.

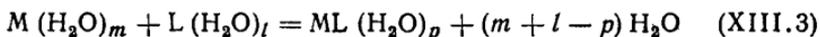
Интегрирование уравнения изобары реакции при условии  $\Delta_r C_p = \text{const}$  дает

$$\lg \beta = - \frac{\Delta_r H_0}{2,303RT} + \frac{\Delta_r C_p}{R} \lg T + \text{const}. \quad (\text{XIII.2})$$

Уравнение (XIII.2) показывает, что зависимость будет определяться значениями  $\Delta_r H$  и  $\Delta_r C_p$ , т. е. величиной и знаком теплового эффекта и его температурного коэффициента. Тепловые эффекты реакций координационной химии изменяются в очень широких пределах и можно говорить лишь о некоторых частных закономер-

ностях, проявляющихся в той или иной группе соединений. Известно, например, что при 298,15 К аммиачные комплексы образуются по экзотермическим реакциям, фторидные по эндотермическим, комплексы магния с комплексонами образуются по эндо-, кальция по экзотермическим и т. д.

Значительно более общий подход возможен при обсуждении величины и знака  $\Delta_r C_p$  реакций комплексообразования. Уравнение реакции комплексообразования в водном растворе обычно представляют схемой



В результате такой реакции происходит «размораживание» или «плавление» молекул воды около исходных ионов и «замораживание» их около образовавшегося комплекса. Характерной особенностью этой схемы является также появление в растворе  $(m + l - p)$  молей «размороженной» воды из гидратных оболочек ионов в результате реакции.

Изменение термодинамических функций в процессе (XIII.3), например изменение энтропии  $\Delta_r S$ , можно представить двучленом

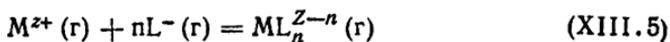
$$\Delta_r S = \Delta_r S_{\text{acc}} + (m + l - p) \Delta_r S_1, \quad (\text{XIII.4})$$

где  $\Delta_r S_{\text{acc}}$  — изменение энтропии вследствие уменьшения числа частиц за счет собственно комплексообразования;  $\Delta_r S_1$  — изменение энтропии, вызванное «размораживанием» воды и связанными с этим эффектами.

Величина  $\Delta_r S_{\text{acc}}$  отрицательна, так как она отражает уменьшение числа частиц при комплексообразовании, а  $\Delta_r S_1$  положительна. В связи с этим уравнение (XIII.4) в принципе могло объяснить любые экспериментальные данные по  $\Delta_r S$ , в том числе и заведомо ошибочные. Положительные изменения энтропии в реакции комплексообразования можно было связать с определяющей ролью второго слагаемого, а отрицательные  $\Delta_r S$  — с решающим значением первого; близкие к нулю изменения  $\Delta_r S$  можно было объяснить примерной взаимной компенсацией этих факторов. В связи с этим большое значение приобретает количественная оценка предельных значений величин  $\Delta_r S_{\text{acc}}$  и  $\Delta_r S_1$  или хотя бы одной из них.

О слагаемом  $\Delta_r S_{\text{acc}}$  можно судить на основании данных, характеризующих процесс ионной ассоциации в газовой фазе, где реакция не осложнена явлениями соль-

ватации и т. д. В табл. 56 приведены результаты расчетов величины  $\Delta_r S$  в реакциях образования некоторых галогенидов из одноатомных газообразных ионов по схеме



Изменение энтропии в процессе (XIII.5) будет равно

$$\Delta_r S_{ML_n}^0 = S_{ML_n}^0 - S_{M^{z+}}^0 - nS_{L^{-}}^0, \quad (\text{XIII.6})$$

где  $S_{ML_n}^0$ ,  $S_{M^{z+}}^0$ ,  $S_{L^{-}}^0$  — энтропии участников процесса.

Таблица 56

Изменение энтропии при образовании частиц по схеме (XIII.5)  
 $[-\Delta_r S, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})]$

Частица	223 К	273 К	298 К	373 К	473 К	873 К	1073 К
AgCl	72,0	73,2	74,1	75,3	76,6	79,1	79,9
CsI	63,6	64,4	64,9	65,6	66,9	69,5	70,0
MgF <sup>+</sup>	76,1	78,2	79,1	81,2	82,8	86,2	87,3
CdCl <sup>+</sup>	73,2	74,5	75,3	76,1	77,4	80,3	81,2
HgCl <sup>+</sup>	72,8	74,1	74,5	75,3	76,6	79,5	80,3
CdBr <sup>+</sup>	72,0	73,2	73,6	74,5	75,7	78,2	79,1
HgBr <sup>+</sup>	71,1	72,0	72,4	73,2	74,5	77,0	77,8
BiCl <sup>2+</sup>	70,3	71,5	72,0	73,2	74,1	77,0	77,8
BiBr <sup>2+</sup>	71,1	72,0	72,4	73,6	74,5	77,4	78,2
SnCl <sup>3+</sup>	72,8	74,5	74,9	76,1	77,4	79,9	81,2
CdCl <sub>2</sub>	184	184	184	188	188	188	188
HgCl <sub>2</sub>	184	188	188	188	188	188	188
ZnCl <sub>2</sub>	188	188	188	188	188	192	193
HgBr <sub>2</sub>	180	180	180	180	180	184	184
ZnBr <sub>2</sub>	180	184	184	184	184	184	184
CdI <sub>2</sub>	176	176	176	176	176	176	176
AlF <sub>3</sub>	302	305	310	314	314	318	322
SbCl <sub>3</sub>	289	289	289	289	293	293	293
SbBr <sub>3</sub>	285	285	289	289	289	289	289
SbI <sub>3</sub>	276	276	276	280	280	280	280
CdBr <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	389	389	389	385	385	385	385
CdI <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	377	377	377	377	377	372	372
ZnBr <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	397	397	397	397	393	393	393
InBr <sub>4</sub> <sup>-</sup>	377	377	377	377	377	377	377
SbCl <sub>5</sub>	527	531	531	531	531	527	527
TaCl <sub>5</sub>	544	548	548	548	548	544	544
MoF <sub>6</sub>	678	686	690	690	695	695	695
UF <sub>6</sub>	669	674	674	678	678	678	674

Из данных табл. 56 видно, что изменение энтропии во всех случаях отрицательно и в однотипных реакциях при данной температуре остается примерно постоянным. Влияние температуры на изменение энтропии сравнительно невелико. Например, в стоградусном интервале (от 273 до 373 К) величина  $\Delta_r S$  меняется на 1,0—4,0 Дж/(моль·К) в зависимости от типа соединения.

Чтобы получить уравнение, связывающее  $\Delta_r S_{ML_n}$  с температурой, подставим в (XIII.6) соотношения (X.18), (X.29) и (X.30) и объединим слагаемые, не зависящие от температуры, в константу:

$$\Delta_r S_{ML_n} = \text{const } b \lg T. \quad (\text{XIII.7})$$

Уравнение (XIII.7) показывает, что изменение энтропии в реакции комплексообразования линейно зависит от логарифма абсолютной температуры. Рис. 31 подтверждает это соотношение. Как видно, точки на графике  $\Delta_r S = f(\lg T)$  вполне удовлетворительно укладываются на прямые.

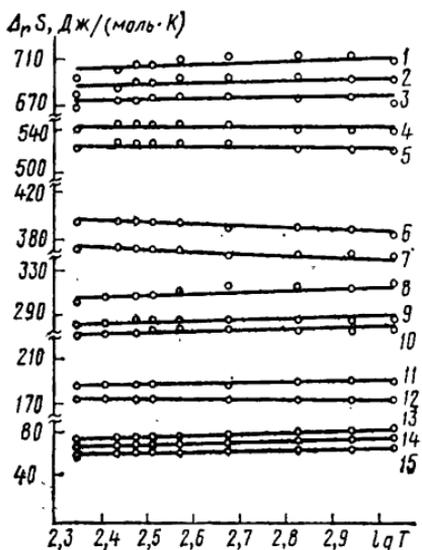


Рис. 31. Зависимость изменения энтропии от температуры при образовании газообразных соединений:

1 —  $WF_6$ ; 2 —  $MoF_6$ ; 3 —  $UF_6$ ; 4 —  $TaCl_5$ ; 5 —  $SbCl_5$ ; 6 —  $ZnBr_2$ ; 7 —  $InI_3$ ; 8 —  $AsF_5$ ; 9 —  $SbBr_5$ ; 10 —  $SbI_5$ ; 11 —  $ZnCl_2$ ; 12 —  $CdF_2$ ; 13 —  $MgF^{2+}$ ; 14 —  $NaCl$ ; 15 —  $CaI$

Рассмотрение численных данных (частично они приведены в табл. 56) показало, что в группе однотипных соединений индивидуальные особенности частиц проявляются очень мало и const в группе таких соединений сохраняет примерное постоянство. У соединений состава ML константа равна  $(-46 \pm 4)$ , у соединений  $ML_2$  она составляет  $(-176 \pm 8)$  и т. д. Таким образом, для реакции образования комплексов состава ML имеем

$$\Delta_r S_{ML} = -46 - 11,55 \lg T.$$

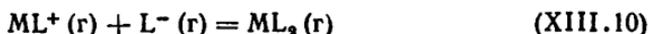
(XIII.8)

В стоградусном интервале температур (от 273 до 373 К) величина  $\Delta_r S_{ML}$  в соответствии с уравне-

нием (XIII.8) изменяется от  $-74,1$  до  $-75,7$  Дж/(моль  $\times$  К), что оказывается в пределах погрешности уравнения. С учетом различия в стандартном состоянии ионов в газе и в растворе принимаем для дальнейших расчетов в указанном температурном интервале  $\Delta_r S_{ML} = -48,1$  Дж/(моль  $\cdot$  К) и вместо (XIII.4) получаем

$$\Delta_r S_{ML} = (m + l - p) \Delta_r S_1 - 48,1. \quad (\text{XIII.9})$$

Об изменении энтропии в реакциях образования газообразных координационных соединений с многоатомными лигандами можно судить по данным об изменении энтропии в процессах типа



В табл. 57 приводятся значения  $\Delta_r S$  в ряде реакций такого типа.

Таблица 57

Изменение энтропии в процессах типа (XIII.10)  
[ $-\Delta_r S^0$ , Дж/(моль  $\cdot$  К)]

Частица	223 К	273 К	298 К	373 К	473 К	873 К	1073 К
ZnCl <sub>2</sub>	113	113	113	113	109	109	109
CdCl <sub>2</sub>	113	113	113	109	109	109	109
HgCl <sub>2</sub>	113	113	113	113	113	109	109
CdBr <sub>2</sub>	105	105	105	105	105	100	100
HgBr <sub>2</sub>	109	109	109	109	109	105	105
ZnI <sub>2</sub>	105	105	105	105	105	100	100
CdI <sub>2</sub>	105	105	105	105	105	100	100
HgI <sub>2</sub>	109	109	109	109	109	105	105

Как видно из табл. 57, в процессах типа (XIII.10) отрицательное значение  $\Delta_r S$  при увеличении температуры от 223 до 1073 К изменяется примерно на 4 Дж/(моль  $\times$  К), оставаясь в исследуемом температурном интервале равным от  $-105$  до  $-109$  Дж/(моль  $\cdot$  К). Таким образом, можно считать, что образование координационного соединения состава 1:1 с многоатомным лигандом Lig в изучаемом температурном интервале характеризуется уменьшением энтропии на 109 Дж/(моль  $\cdot$  К), или в молярной шкале на 84 Дж/(моль  $\cdot$  К). Поэтому для реакций образования координационных соединений с многоатомными лигандами уравнение (XIII.4) переходит в

$$\Delta_r S_{MLig} = (m + l - p) \Delta_r S_1 - 84. \quad (\text{XIII.11})$$

Величины  $\Delta_r S_1$  в уравнениях (XIII.9) и (XIII.11) характеризуют ряд эффектов, связанных с перестройкой гидратных оболочек ионов в результате реакции комплексообразования и появления в растворе «высвобожденных» молекул воды, а также изменений в структуре воды и т. д. Наиболее близким термодинамическим аналогом этих величин будет, очевидно, изменение энтропии при плавлении льда. С некоторыми оговорками принимаем, что

$$\Delta_r S_1 = k_S \Delta_{fus} S (\text{H}_2\text{O}), \quad (\text{XIII.12})$$

где  $k_S$  — коэффициент.

Состояние молекул воды в решетке льда и в гидратных оболочках ионов, конечно, не тождественно, в связи с чем уравнение (XIII.12) следует рассматривать лишь как первое приближение. Однако уже это приближение позволяет решить ряд важных вопросов. При объединении уравнений (XIII.9) и (XIII.12), а также (XIII.11) и (XIII.12) получаем для комплексов с одноатомным лигандом L:

$$\Delta_r S (\text{ML}) = (m + l - p) k_S \Delta_{fus} S_{\text{H}_2\text{O}} - 48,1 \quad (\text{XIII.13})$$

и для комплексов с многоатомным лигандом Lig:

$$\Delta_r S_{MLig} = (m + l - p) k_S \Delta_{fus} S_{\text{H}_2\text{O}} - 84. \quad (\text{XIII.14})$$

Энтропия плавления может быть рассчитана по соотношению

$$\Delta_{fus} S = \Delta_{fus} H / T.$$

Температурный коэффициент теплоты плавления учитываем по Планку:

$$\frac{d(\Delta_{fus} H)}{dT} = \Delta_{fus} C_p + \frac{\Delta_{fus} H}{T} - \frac{\Delta_{fus} H}{T} \left( \frac{d \ln \Delta V}{d \ln T} \right).$$

Так как последний член в правой части обычно мал, то можно считать, что

$$\frac{d(\Delta_{fus} H)}{dT} = \Delta_{fus} C_p + \frac{\Delta_{fus} H}{T}.$$

Принимая  $\Delta_{fus} H = 6009,5$  Дж/моль при 273,15 К и  $\Delta_{fus} C_p = 38$ , рассчитываем путем нескольких приближе-

ний  $\Delta_{fus}H(H_2O)$  при различных температурах и далее  $\Delta_{fus}S(H_2O)$ . Значения  $\Delta_{fus}H$  и  $\Delta_{fus}S$  при нескольких температурах приводятся в табл. 58.

Таблица 58

Изменение энтальпии и энтропии при плавлении льда

$T, K$	$\Delta_{fus} H,$ Дж·моль	$\Delta_{fus} S,$ Дж/(моль·К)	$T, K$	$\Delta_{fus} H,$ Дж/моль	$\Delta_{fus} S,$ Дж/(моль·К)
273,15	6009,5	22,01	323,15	9487,6	29,38
283,15	6624,1	23,41	333,15	10317	30,99
291,15	7142,5	24,54	343,15	11201	32,65
298,15	7617,4	25,56	353,15	12142	34,40
303,15	7968,8	26,31	363,15	13141	36,20
313,15	8704,4	27,82	373,15	14207	38,08

Из табл. 58 видно, что энтальпия и энтропия плавления растут с увеличением температуры. Явная гипотетичность процесса плавления в этих условиях не лишает полученные величины физического смысла. Интересно отметить, что энтропия плавления воды связана с температурой линейным уравнением:  $\Delta_{fus}S = 1,51T - 19,37$ .

Так как  $\Delta_{fus}S > 0$ , стандартное изменение энтропии при протекании реакции комплексообразования в водном растворе в соответствии с уравнениями (XIII.13) и (XIII.14) будет характеризоваться величиной  $\Delta_r S_{ML} \geq -48$  Дж/(моль·К) для комплексов с одноатомными лигандами и величиной  $\Delta_r S_{MLig} \geq -84$  Дж/(моль·К) у соединений с более сложными лигандами. Ограничения предельных значений  $\Delta_r S$  реакций комплексообразования являются важным следствием развиваемых представлений. Аналогично получаем для изменения теплоемкости в реакции (XIII.3)

$$\Delta_r C_p = \Delta_r C_{p(acc)} + (m + l - p) \Delta_r C_{p_1}, \quad (XIII.15)$$

где  $\Delta_r C_{p1}$  — изменение теплоемкости воды вследствие «размораживания» воды и связанных с этим эффектов.

О слагаемом  $\Delta_r C_{p(acc)}$  также можно судить на основании данных о ионной ассоциации в газовой фазе. Изменение теплоемкости в процессе (XIII.5) будет равно

$$\Delta_r C_p (ML_n) = C_p (ML_n) - C_p (M^{2+}) - n C_p (L^-). \quad (XIII.16)$$

Теплоемкость одноатомных ионов, у которых электронная составляющая теплоемкости не отличается от

нуля, равна  $5/2 R = 20,78$  Дж/(моль·К). Подставляем эту величину и соотношение (X.36) в (XIII.16):  $\Delta_r C_p(\text{ML}) = 4,06 - (b_1/T^{3/2})$ . Коэффициент  $b_1$  не превышает  $1,6 \cdot 10^4$ , поэтому изменение теплоемкости при образовании соединений типа ML остается незначительным: при 298 К  $\Delta_r C_p$  не превышает  $-7,1$  Дж/(моль·К), а при 1000 К составляет  $-4,6$  Дж/(моль·К). Максимальное значение  $\Delta_r C_p$  при образовании соединений состава  $\text{ML}_2$  не превышает  $-5,4$  Дж/(моль·К) при 273 К и  $-0,4$  Дж/(моль·К) при 1000 К. Также невелико  $\Delta_r C_p$  при образовании соединений другого состава, т. е.  $\Delta_r C_p(\text{acc}) = 0$ , и, следовательно,

$$\Delta_r C_p = (m + l - p) \Delta_r C_p. \quad (\text{XIII.17})$$

По аналогии с (XIII.12) принимаем

$$\Delta_r C_{p_i} = k_{C_p} \Delta_{fus} C_p(\text{H}_2\text{O}), \quad (\text{XIII.18})$$

$k_{C_p}$  — коэффициент.

Пренебрегая температурной зависимостью теплоемкости  $\text{H}_2\text{O}$ , получаем

$$\begin{aligned} \Delta_{fus} C_p(\text{H}_2\text{O}) &= C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) - C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{к}) = \\ &= 75,31 - 37,66 = 37,65 = 37,7 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned} \quad (\text{XIII.19})$$

При сочетании (XIII.17), (XIII.18) и (XIII.19) будем иметь

$$\Delta_r C_p = 37,7 k_{C_p} (m + l - p). \quad (\text{XIII.20})$$

Поскольку в реакциях комплексообразования, протекающих с разрушением гидратных оболочек реагирующих частиц,  $m + l - p > 0$  изменение теплоемкости в реакции по схеме (XIII.3), согласно уравнению (XIII.20), будет положительным и, следовательно, реакция с ростом температуры будет становиться более эндотермичной или менее экзотермичной.

Справедливость полученных соотношений подтверждается многочисленными экспериментальными данными. Небольшая их часть приведена в табл. 59.

Из табл. 59 можно видеть, например, что с увеличением заряда центрального иона изменение энтропии в однопипных реакциях комплексообразования становится более положительным. С увеличением заряда центрального иона и уменьшением его радиуса сомножитель  $(m + l - p)$  в уравнениях (XIII.4) и (XIII.20) возрастает, что приводит к росту  $\Delta_r S$  и  $\Delta_r C_p$ .

Уравнения реакций	I	$\Delta_p S$ , Дж/(моль·К)			$\Delta_r C_p'$ Дж/(моль·К)	$\alpha$
		288,15 К	298,15 К	308,15 К		
$Cd^{2+} + F^- = CdF^+$	1	28,9 ± 1,3	30,1 ± 1,3	32,6 ± 1,3	—	0,40 ± 0,05
$Al^{3+} + F^- = AlF^{2+}$	1	—	126,8 ± 0,8	130,1 ± 0,8	100 ± 30	0,49 ± 0,03
$Ir^{3+} + F^- = IrF^{2+}$	0,0	121,8 ± 1,3	125,9 ± 1,3	131,0 ± 1,3	130 ± 15	0,41 ± 0,05
	0,5	100,4 ± 1,3	102,9 ± 1,3	106,3 ± 1,3	100 ± 15	0,41 ± 0,06
	1,0	98,3 ± 0,8	100,8 ± 0,8	105,4 ± 0,8	105 ± 15	0,28 ± 0,04
	2,0	98,6 ± 1,3	100,8 ± 1,3	102,9 ± 1,3	70 ± 15	0,45 ± 0,05
$Na^+ + EDTA^{4-} = NaEDTA^{3-}$	0,0	18,8 ± 2,1	19,7 ± 2,1	20,9 ± 2,1	70 ± 30	0,43 ± 0,05
	0,3	-6,7 ± 1,3	-5,9 ± 1,3	-4,6 ± 1,3	50 ± 10	0,12 ± 0,03
	0,5	-4,2 ± 1,3	-5,0 ± 1,3	-4,6 ± 1,3	17 ± 13	0,14 ± 0,03
	1,0	4,2 ± 1,3	0 ± 1,3	1,3 ± 1,3	17 ± 13	0,54 ± 0,05
$Mg^{2+} + EDTA^{4-} = MgEDTA^{2-}$	0,0	250,6 ± 2,1	259,0 ± 2,1	269,0 ± 2,1	270 ± 25	0,48 ± 0,03
	0,3	192,9 ± 1,3	198,3 ± 1,3	205,9 ± 1,3	200 ± 13	0,38 ± 0,03
	0,5	190,0 ± 1,3	194,6 ± 1,3	200,4 ± 1,3	150 ± 13	0,27 ± 0,03
	1,0	182,8 ± 1,3	185,8 ± 1,3	190,4 ± 1,3	110 ± 13	0,57 ± 0,05
$Ca^{2+} + EDTA^{4-} = CaEDTA^{2-}$	0,0	146,9 ± 2,1	153,1 ± 2,1	160,7 ± 1,7	200 ± 30	0,58 ± 0,05
	0,3	90,0 ± 1,3	94,6 ± 1,3	100,4 ± 1,3	150 ± 15	0,53 ± 0,05
	0,5	87,0 ± 1,3	91,6 ± 1,3	96,7 ± 1,3	140 ± 15	0,48 ± 0,05
	1,0	82,8 ± 1,3	85,8 ± 1,3	91,2 ± 1,3	120 ± 10	0,29 ± 0,05
$Ni^{2+} + EDTA^{4-} = NiEDTA^{2-}$	0,0	287,9 ± 2,1	294,6 ± 2,1	299,2 ± 1,7	160 ± 30	0,23 ± 0,03
	0,3	230,1 ± 1,3	233,9 ± 1,3	237,2 ± 1,3	105 ± 10	0,26 ± 0,03
	0,5	225,9 ± 1,3	230,1 ± 1,3	234,3 ± 1,3	120 ± 10	0,25 ± 0,03
	1,0	218,4 ± 1,3	221,3 ± 1,3	225,9 ± 1,3	110 ± 10	0,22 ± 0,05
$Cu^{2+} + EDTA^{4-} = CuEDTA^{2-}$	0,0	276,1 ± 4,2	280,8 ± 4,2	284,5 ± 4,2	120 ± 40	0,13 ± 0,03
	0,3	217,6 ± 2,1	218,8 ± 2,1	221,8 ± 2,1	60 ± 20	0,15 ± 0,03
	0,5	213,4 ± 2,1	215,5 ± 2,1	218,4 ± 2,1	70 ± 20	0,12 ± 0,03
	1,0	205,4 ± 2,1	206,7 ± 2,1	209,2 ± 2,1	50 ± 20	0,36 ± 0,05
$Zr^{4+} + EDTA^{4-} = ZrEDTA$	0	607,1 ± 2,5	618,8 ± 2,5	632,6 ± 2,5	380 ± 40	0,36 ± 0,05
$Hf^{4+} + EDTA^{4-} = HfEDTA$	0	629,7 ± 2,5	642,2 ± 2,5	655,6 ± 2,5	380 ± 40	0,36 ± 0,05

При сочетании уравнений (XIII.13) и (XIII.20) получаем

$$\frac{k_{C_p}}{k_S} = \alpha = \frac{\Delta_r C_p + \Delta_{fus} S}{37,7 (\Delta_r S_{ML}) + 48,1} \quad (\text{XIII.21})$$

Расчеты по соотношению (XIII.21) показывают, что  $\alpha = k_{C_p}/k_S$  сохраняет примерное постоянство в широкой области температур и заметно уменьшается с ростом ионной силы. Преобразуя (XIII.21), получаем

$$\Delta C_{p(L)} = 37,7\alpha \frac{\Delta_r S (ML) + 48,1}{\Delta_{fus} S} \quad (\text{XIII.22})$$

Аналогичным путем для реакций комплексообразования с многоатомными лигандами можно получить

$$\Delta_r C_p (MLig) = 37,7\alpha \frac{\Delta_r S (MLig) + 84}{\Delta_{fus} S} \quad (\text{XIII.23})$$

Соотношения (XIII.22) и (XIII.23) позволяют проводить оценку температурного коэффициента теплового эффекта по величине  $\Delta_r S$  реакций комплексообразования в широкой области температур на основании данных при одной температуре. Численные значения коэффициента  $\alpha$ , как показывают данные табл. 59, изменяются в пределах 0,1—0,5. Зависимость энтропии от температуры дается уравнением (1.65). Поэтому для изменения энтропии можно записать

$$\frac{d\Delta_r S}{dT} = \frac{\Delta_r C_p}{T} \quad (\text{XIII.24})$$

Для реакций комплексообразования в водном растворе  $\Delta_r C_p \geq 0$ , поэтому с ростом температуры  $\Delta_r S$  возрастает и, если  $\Delta_r C_p = \text{const}$ , зависимость  $\Delta_r S$  от

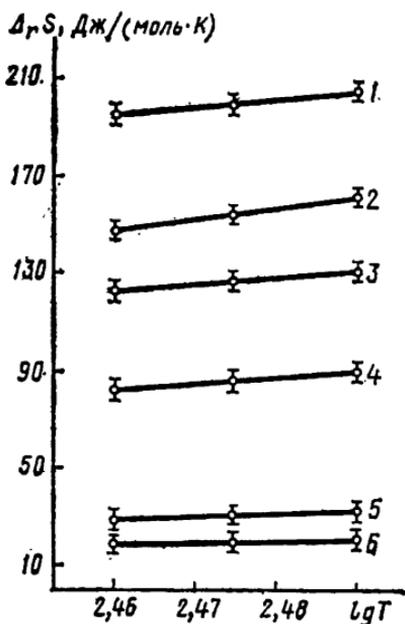


Рис. 32. Изменение энтропии в реакциях образования комплексов:

1 — MgEDTA<sup>2-</sup>; 2 — CaEDTA<sup>2-</sup> (I = 0); 3 — InF<sup>2+</sup>; 4 — CaEDTA<sup>2-</sup> (I = 1); 5 — CdF<sup>+</sup>; 6 — NaEDTA<sup>2-</sup>

$\lg T$  в соответствии с (XIII.24) будет линейна. Данные табл. 59, рис. 32 и другой экспериментальный материал подтверждают это следствие.

## 2. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Если в некотором интервале температур от 298,15 К до  $T$  величина  $\Delta_r C_p$  постоянна, то при интегрировании уравнения Кирхгофа (II.7) получим

$$\Delta_r H = \Delta_r H(298,15\text{К}) + \Delta_r C_p (T - 298,15\text{К}). \quad (\text{XIII.25})$$

Можно ожидать следующие типичные зависимости  $\Delta_r H$  от температуры (рис. 33), отвечающие этому уравнению. Если зависимость теплового эффекта от температуры выражается прямой  $1$  (рис. 33), то тем-

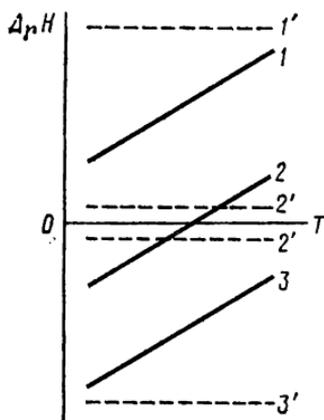


Рис. 33. Типичные зависимости  $\Delta_r H$  комплексообразования от температуры:

$1, 1'$  — реакция эндотермична;  $3, 3'$  — реакция экзотермична;  $2, 2'$  —  $\Delta_r H$  изменяет знак;  $1', 2', 3'$  при  $\Delta_r C_p = 0$

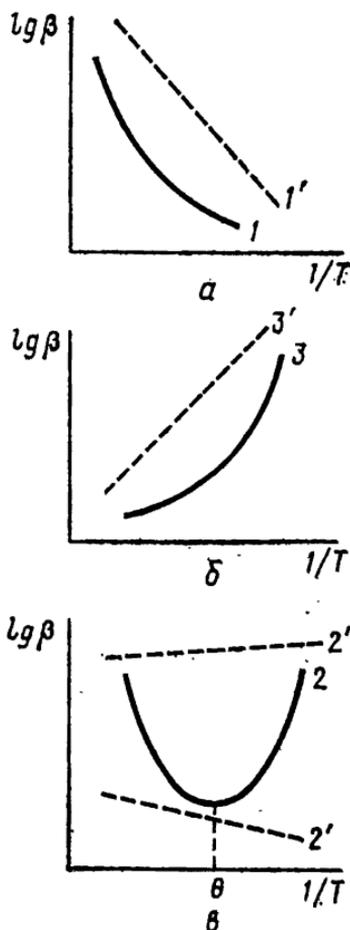


Рис. 34. Температурная зависимость  $\lg \beta$ :

$a$  — реакция эндотермична;  $б$  — реакция экзотермична;  $в$  — тепловой эффект изменяет знак;  $1', 2', 3'$  при  $\Delta_r C_p = 0$

пературная зависимость  $\lg \beta$  — кривой 1 (рис. 34, а). При  $\Delta_r C_p = 0$  зависимость  $\lg \beta$  от  $1/T$  линейна (прямая 1, рис. 34, а). У экзотермических реакций картина будет аналогичной, но угловые коэффициенты кривых изменяют знак (рис. 34, б).

Наиболее интересен случай, когда прямая  $\Delta_r H - T$  пересекает ось абсцисс, т. е. происходит изменение знака теплового эффекта (прямая 2, рис. 33). Переход  $\Delta_r H$  через нуль означает прохождение кривой температурной зависимости  $\lg \beta$  через минимум (рис. 34, в) при температуре  $\Theta$  (или  $T_{\min}$ ). Кривые типа параболы можно, по-видимому, рассматривать как наиболее общий вид температурной зависимости  $\lg \beta$ . Однако для многих систем парабола 2 (рис. 34, в) не может быть реализована полностью в связи с ограниченным температурным интервалом существования жидкой фазы. Если, например,  $\Theta < 273$  К, то ясно, что правая ветвь параболы реализована не будет, и константа устойчивости такого комплекса будет изменяться с температурой так, как это представлено на рис. 34, а. Если  $\Theta > 373$ , то невозможно реализовать левую часть параболы, и температурная зависимость константы устойчивости будет описываться кривой типа (рис. 34, б).

Таким образом, возникает естественная термодинамическая классификация реакций комплексообразования в водном растворе на три типа. Первый тип характеризуется  $\Theta \leq 273$  К. Реакции эндотермичны при всех температурах, константы устойчивости с ростом температуры увеличиваются. У реакций второго типа  $\Theta \geq 373$  К. Эти реакции экзотермичны при всех температурах, константы устойчивости с ростом температуры уменьшаются. К третьему типу относятся реакции, у которых  $373 \text{ К} > \Theta > 273$  К. Тепловой эффект таких реакций при температуре  $\Theta$  изменяет свой знак, константа устойчивости при этой температуре проходит через минимум.

Применимость классификации не ограничивается водными растворами. Реакция комплексообразования будет относиться к первому типу, если  $\Theta \leq T_{\text{пл}}$ , ко второму, если  $\Theta \geq T_{\text{кип}}$  и к третьему, если  $T_{\text{пл}} < \Theta < T_{\text{кип}}$ . Так же можно классифицировать и реакции комплексообразования в расплавах.

Развиваемые представления позволяют сделать ряд выводов. Можно утверждать, например, что если тепловой эффект реакции комплексообразования при 298,15 К

сравнительно невелик (5—10 кДж/моль), то экспериментальное обнаружение минимума на кривой  $\lg\beta=f(T)$  весьма вероятно. Если при 298,15 К реакция эндотермична, минимум устойчивости находится при более низкой температуре, а если экзотермична — то при более высокой. Наличие минимума на кривой температурной зависимости  $\beta$  является, по-видимому, одной из возможных причин «противоречивости» экспериментальных данных по исследованию этой зависимости. В области минимума производная  $d\lg\beta/dT$  уменьшается до нуля и температурный коэффициент  $\beta$  становится меньше погрешности определения  $\beta$ . Если, к тому же,  $\Theta$  находится в области комнатных температур, то и понижение, и повышение температуры будет вызывать увеличение  $\beta$ , что может привести к эффекту кажущейся противоречивости экспериментальных данных, особенно если сравнивать результаты, полученные в разных лабораториях.

Соотношение, позволяющее рассчитывать величину  $\Theta$ , можно получить, если в уравнение изобары реакции (II.51) подставить (XIII.25) и приравнять производную  $d\ln\beta/dT$  нулю:

$$\frac{d \ln \beta}{dT} = \frac{\Delta_r H(298,15\text{K}) + \Delta_r C_p(T_s - 298,15\text{K})}{RT^2} = 0, \quad (\text{XIII.26})$$

Таким путем получаем

$$T_{min} = \Theta = 298,15 - \frac{\Delta_r H(298,15\text{K})}{\Delta_r C_p}. \quad (\text{XIII.27})$$

Уравнение (XIII.27) показывает, что решающее значение для отнесения реакции комплексообразования к тому или иному типу имеет величина  $\Delta_r H(298,15\text{K})/\Delta_r C_p$ . К первому типу были отнесены реакции, в которых  $\Theta \leq 273\text{K}$ . Подставляя это условие в уравнение (XIII.27), находим, что в первую группу входят реакции, у которых  $\Delta_r H(298,15\text{K})/\Delta_r C_p \geq 25$ . Ко второму типу принадлежат реакции с  $\Theta \geq 373$ , следовательно, для второй группы —  $\Delta_r H(298,15\text{K})/\Delta_r C_p \geq 75$ , и, наконец, к третьему типу относятся реакции, у которых  $-75 < \Delta_r H(298,15\text{K})/\Delta_r C_p < 25$ .

Рассмотрим на основе полученных критериев реакции образования этилендиаминтетраацетатных комплексов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . У комплекса магния  $\Delta_r H(298,15\text{K}) = 17\,030$  Дж/моль;  $\Delta_r C_p = 250$  Дж/(моль·К). Критерий  $\Delta_r H(298,15\text{K})/\Delta_r C_p = 17\,030/250 = 68$ . Это больше, чем 25, поэтому реакция образования этилендиаминтет-

раацетатного комплекса магния относится к первому типу. Реакции первого типа эндотермичны, и устойчивость комплексов с ростом температуры возрастает во всей области температур. Реакция образования этилендиаминтетраацетатного комплекса кальция характеризуется  $\Delta_r H$  (298,15 K) = -25 190 Дж/моль и  $\Delta_r C_p = 200$  Дж/(моль·K). Критерий  $-\Delta_r H$  (298,15 K)/ $\Delta_r C_p = -(-25\ 190)/200 = 126$ . Это превышает 75, следовательно, реакция относится ко второму типу. Реакции второго типа экзотермичны, и устойчивость комплексов с ростом температуры непрерывно уменьшается.

Своеобразный вид температурной зависимости констант устойчивости координационных соединений и констант диссоциации слабых кислот и оснований обычно толкуют на основе представлений Гэрни. Изменение стандартной энергии Гиббса при комплексообразовании представляют как сумму электростатического и неэлектростатического вкладов:

$$\Delta G^0 = \Delta G_{эл}^0 + \Delta G_{нэ}^0. \quad (\text{XIII.28})$$

Электростатический вклад  $\Delta G_{эл}^0$  обратно пропорционален величине диэлектрической проницаемости растворителя  $\epsilon$ :

$$\Delta G_{эл}^0 = f(1/\epsilon) \quad (\text{XIII.29})$$

и температурная зависимость этого вклада определяется температурной зависимостью диэлектрической проницаемости. Зависимость  $\epsilon = f(T)$  выражается эмпирическим уравнением

$$\epsilon = \epsilon_0 e^{-T/\nu}, \quad (\text{XIII.30})$$

где  $\nu$  — так называемая характеристическая температура [для воды  $\nu = 219$  K (-54°C)].

Учитывая (XIII.29) и (XIII.30), получаем

$$\Delta G_{эл}^0 = -Ae^{T/\nu}. \quad (\text{XIII.31})$$

Объединение (II.33), (XIII.28) и (XIII.31) дает

$$\Delta G^0 = -RT \ln \beta = -Ae^{T/\nu} + \Delta G_{нэ}^0, \quad (\text{XIII.32})$$

откуда

$$\ln \beta = A \frac{e^{T/\nu}}{RT} - \frac{\Delta G_{нэ}^0}{RT}. \quad (\text{XIII.33})$$

Чтобы найти точку минимума на кривой температурной зависимости  $\lg \beta$ , дифференцируем (XIII.33) по температуре и приравняем производную нулю:

$$\frac{\partial \ln \beta}{\partial T} = \frac{Ae^{T/\nu} \left( \frac{T}{\nu} - 1 \right) + \Delta G_{\text{нэ}}^0}{RT^2} \quad (\text{XIII.34})$$

из (XIII.34) получаем

$$\Theta = \nu \left( 1 - \frac{\Delta G_{\text{нэ}}^0}{Ae^{T_{\text{min}}/\nu}} \right) = \nu \left( 1 + \frac{\Delta G_{\text{нэ}}^0}{\Delta G_{\text{э}}^0(\text{min})} \right). \quad (\text{XIII.35})$$

Температура минимальной устойчивости координационного соединения определяется отношением энергии неэлектростатического взаимодействия к электростатической энергии в точке минимума. Чем больше величина этого отношения, тем выше температура минимальной устойчивости координационного соединения:

$\Delta G_{\text{нэ}}^0 / \Delta G_{\text{э}}^0(\text{min})$	0	0,2	0,3	0,36	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$T_{\text{min}}, \text{K}$	219	263	285	298	307	329	350	372	394

Формула (XIII.35) позволяет также рассчитать отношение  $\Delta G_{\text{нэ}}^0 / \Delta G_{\text{э}}^0$  по температуре минимальной устойчивости координационного соединения ( $T_{\text{min}} = \Theta$ ), что представляет определенный теоретический и практический интерес.

Сочетание формул (XIII.27) и (XIII.35) приводит к уравнению

$$\frac{\Delta G_{\text{нэ}}^0}{\Delta G_{\text{э}}^0} = 0,36 - \frac{\Delta_r H (298,15 \text{ K})}{219 \Delta_r C_p}. \quad (\text{XIII.36})$$

Интересно отметить, что для расчетов по уравнениям (XIII.27), (XIII.35) и (XIII.36) нужны только так называемые термические данные ( $\Delta_r H$  и  $\Delta_r C_p$ ) и не требуются данные по равновесиям. Соотношение (XIII.36) показывает, что экзотермичность реакции комплексообразования при 298,15 К свидетельствует об увеличении вклада неэлектростатических взаимодействий, а эндотермичность — о его уменьшении. Можно отметить также, что чем меньше  $\Delta_r C_p$  экзотермической реакции, тем больше вклад неэлектростатических взаимодействий в свободную энергию комплексообразования.

Уже это общее рассмотрение влияния температуры на устойчивость и другие термодинамические характеристики реакций комплексообразования показывает, что проявления температурного эффекта нельзя не учитывать при анализе факторов, определяющих устойчивость

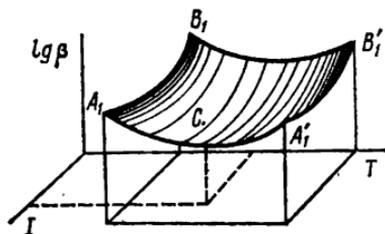


Рис. 35. Поверхность устойчивости координационного соединения

координационного соединения в растворе и разработке других теоретических вопросов химии и термодинамики координационных соединений. При различного рода теоретических построениях в качестве меры устойчивости координационного соединения обычно берут величину константы устойчивости при

298,15 К или ее логарифм. Однако с точки зрения развиваемых представлений эта величина недостаточно информативна.

Устойчивость координационного соединения в растворе может быть охарактеризована поверхностью в координатах  $\lg\beta = f(T, I)$  (рис. 35). Величина  $\lg\beta$  при 298 К и какой-то выбранной ионной силе  $I$  представляет только точку на этой поверхности. Сравнение устойчивости координационных соединений в каком-либо ряду должно в сущности означать сравнение поверхностей устойчивости, так как в зависимости от выбранных  $T$  и  $I$  значения  $\lg\beta$  изменяются весьма существенно и неодинаково.

## ЛИТЕРАТУРА

- Годнев И. Н. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. — М.: Гостехтеоретиздат, 1956.
- Еремин Е. Н. Основы химической термодинамики. — М.: Высшая школа, 1974.
- Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. 3-е изд., испр. — М.: Химия, 1976.
- Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1975.
- Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. — Л.: Химия, 1973.
- Кричевский И. Р. Понятия и основы термодинамики. 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1970.
- Леонидов В. Я., Медведев В. А. Фторная калориметрия. — М.: Наука, 1978.
- Льюис, Рендалл. Химическая термодинамика: Пер. с англ./Под ред. П. А. Ребиндера. — Л.: ОНТИ Химтеорет., 1936.
- Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. 2-е изд., перераб. и доп. — Л.: Химия, 1976.
- Наумов Г. Б., Рыженко Б. И., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). — М.: Атомиздат, 1971.
- Никольский Б. П., Пальчевский В. В., Пендин А. А., Якубов Х. М. Оксредметрия. — Л.: Химия, 1975.
- Полторацк О. М. Лекции по химической термодинамике. — М.: Высшая школа, 1971.
- Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика: Пер. с англ./Под ред. В. А. Михайлова. — Новосибирск: Наука, 1971.
- Путилов К. А. Термодинамика. — М.: Наука, 1971.
- Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов: Пер. с англ./Под ред. А. Н. Фрумкина. — М.: ИЛ, 1963.
- Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия. — М.: Изд-во МГУ, 1963, ч. I; 1966, ч. II.
- Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко. — М.: Изд-во ВИНТИ АН СССР, 1965—1982, вып. I—X.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. В. П. Глушко. — М.: Наука, 1979—1981, т. I—IV.
- Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов: Пер. с англ./Под ред. А. Ф. Капустинского. — М.: ИЛ, 1952.
- Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений. — М.: Изд-во АН СССР, 1952.
- Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. — М.: Изд-во АН СССР, 1959.
- Gurney R. W. Ionic Processes in Solution. N. Y., 1953.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<b>Глава I. Законы термодинамики . . . . .</b>	<b>5</b>
1. Первое начало термодинамики . . . . .	5
2. Второе начало термодинамики . . . . .	10
3. Термодинамические потенциалы . . . . .	14
4. Третий закон термодинамики (тепловая теорема Нернста) . . . . .	24
5. Нулевой закон термодинамики . . . . .	27
<b>Глава II. Основные соотношения химической термодинамики . . . . .</b>	<b>28</b>
1. Закон Гесса. Стандартные энтальпии образования . . . . .	28
2. Зависимость теплового эффекта от температуры (уравнение Кирхгофа) . . . . .	34
3. Уравнение Гиббса—Гельмгольца . . . . .	36
4. Уравнение изотермы реакции и химическое сродство . . . . .	38
5. Зависимость константы равновесия от температуры . . . . .	44
6. Правило фаз Гиббса . . . . .	46
7. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса . . . . .	48
<b>Глава III. Парциальные молярные свойства растворов . . . . .</b>	<b>51</b>
1. Основные понятия и определения . . . . .	51
2. Основные методы определения парциальных молярных величин . . . . .	60
<b>Глава IV. Энтальпии растворов . . . . .</b>	<b>64</b>
1. Теплоты растворения и разбавления . . . . .	64
2. Кажущиеся и парциальные молярные энтальпии . . . . .	71
3. Энтальпия образования растворов . . . . .	81
4. Расчет энтальпий образования веществ по энтальпии различных процессов в растворе . . . . .	87
<b>Глава V. Теплоемкости, объемы, расширяемости и сжимаемости растворов . . . . .</b>	<b>91</b>
1. Теплоемкости растворов . . . . .	91
2. Кажущиеся и парциальные молярные объемы . . . . .	97
3. Кажущиеся и парциальные молярные расширяемости и сжимаемости . . . . .	98

<b>Глава VI. Изобарный потенциал (энергия Гиббса) и энтропия растворов . . . . .</b>	<b>100</b>
1. Парциальный молярный изобарный потенциал компонентов раствора и их коэффициенты активности . . . . .	100
2. Парциальный молярный изобарный потенциал и коэффициенты активности ионов в растворе . . . . .	115
3. Парциальный молярный изобарный потенциал растворителя, его активность и осмотический коэффициент . . . . .	122
4. Связь $\gamma_{\pm}$ и $\varphi$ с другими термодинамическими свойствами раствора . . . . .	125
5. Парциальная молярная энтропия . . . . .	127
6. Уравнение изотермы химической реакции для неидеальных систем . . . . .	130
<b>Глава VII. Избыточные термодинамические функции . . . . .</b>	<b>132</b>
1. Сопоставление термодинамических свойств идеального, бесконечно разбавленного, стандартного и реального растворов . . . . .	132
2. Общие соотношения для избыточных термодинамических функций . . . . .	135
<b>Глава VIII. Основы электростатической теории растворов электролитов . . . . .</b>	<b>139</b>
1. Основные допущения теории . . . . .	139
2. Вывод основного уравнения . . . . .	140
3. Уравнение для коэффициентов активности . . . . .	147
4. Термодинамические соотношения на основе теории Дебая—Хюккеля . . . . .	151
5. Применение теории Дебая—Хюккеля . . . . .	162
<b>Глава IX. Гальванические элементы . . . . .</b>	<b>167</b>
1. ЭДС и электродные потенциалы . . . . .	167
2. Термодинамика гальванического элемента . . . . .	173
3. Потенциометрические методы анализа и исследования . . . . .	176
<b>Глава X. Основные термодинамические свойства ионов . . . . .</b>	<b>180</b>
1. Энтальпия образования газообразных ионов . . . . .	180
2. Энтропия газообразных ионов . . . . .	184
3. Теплоемкость газообразных ионов . . . . .	191
4. Стандартная энтальпия образования иона в растворе . . . . .	193
5. Стандартный изобарный потенциал (энергия Гиббса) образования иона в растворе . . . . .	216
6. Энтропия иона в растворе . . . . .	222
7. Теплоемкость иона в растворе . . . . .	224
8. Термодинамика ионной сольватации . . . . .	225
<b>Глава XI. Равновесия процессов кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования . . . . .</b>	<b>232</b>
1. Погрешности при поддержании постоянных температуры и ионной силы . . . . .	232

2. Ступенчатые равновесия в растворе . . . . .	236
3. Экспериментальные методы определения констант устойчивости . . . . .	241
4. Внешнесферные, многоядерные и смешанные комплексы . . . . .	258
5. Влияние ионной силы на константы устойчивости . . . . .	260
<b>Глава XII. Тепловые эффекты реакций кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования . . . . .</b>	<b>269</b>
1. Некалориметрический и калориметрический методы определения тепловых эффектов . . . . .	269
2. Влияние погрешностей в константах равновесия на расчет $\Delta H$ . . . . .	272
3. Тепловые эффекты реакций кислотно-основного взаимодействия . . . . .	279
4. Тепловые эффекты реакций комплексообразования . . . . .	290
<b>Глава XIII. Влияние температуры на термодинамические характеристики реакций кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования . . . . .</b>	<b>301</b>
1. Изменение энтропии и теплоемкости в реакциях комплексообразования . . . . .	301
2. Влияние температуры на константы устойчивости координационных соединений . . . . .	311
<b>Литература . . . . .</b>	<b>317</b>

Владимир Павлович Васильев

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА  
РАСТВОРОВ  
ЭЛЕКТРОЛИТОВ.**

Зав. редакцией С. Ф. Кондрашкова  
Редактор В. Н. Бораненкова  
Младшие редакторы С. М. Брохина, Т. С. Костян, Л. С. Макаркина  
Технический редактор А. К. Нестерова  
Художественный редактор Т. М. Скворцова  
Художник Ю. Д. Федичкин  
Корректор С. К. Завьялова

ИБ № 28692

Изд. № Хим-638. Сдано в набор 02.12.81. Подп. в печать 24.06.82. Формат 84×108<sup>1/32</sup>. Бум. тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 16,80 усл. печ. л. 17,01 усл. кр.-отт. 15,17 уч.-изд. л. Тираж 8000 экз. Зак. № 837. Цена 75 коп.

Издательство «Высшая школа», Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14.

Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.

## Стандартные термодинамические свойства некот

Частица	$\Delta_f H^\circ$ , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta_f G^\circ$ , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S^\circ$ , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
$\text{AsO}_4^{3-}$	-890,1+1,3	-648,94+0,67	-167,28+5,0
$\text{HAsO}_4^{2-}$	-908,3+1,3	-715,63+0,29	-4,63+4,6
$\text{H}_2\text{AsO}_4^-$	-911,5+1,3	-755,59+0,29	-118,58+4,6
$\text{H}_3\text{AsO}_4$	-908,6+1,3	-768,18+0,29	-170,51+4,6
$\text{Br}^-$	-121,42+0,38	-104,09+0,54	83,3+1,3
$\text{BrO}_3^-$	-82,8	1,85	164,8+2,1
$\text{CN}^-$	150,6	171,59	96,45
$\text{HCN}$	107,2	118,95	127,32
$\text{CNO}^-$	-145,9+0,5	-96,06	102,13
$\text{HCNO}$	-156,3	-115,94	134,00
$\text{SCN}^-$	74,27	90,0	146,05
$\text{CO}_3^{2-}$	-676,64+0,84	-527,60+0,84	-56,04+4,1
$\text{HCO}_3^-$	-691,28+0,84	-586,56+0,63	92,57+3,3
$\text{H}_2\text{CO}_3$	-699,02+0,84	-683,33+0,46	189,95+3,3
$\text{HCOO}^-$	-426,22+0,41	-351,5+1,3	90,81+4,6
$\text{HCOOH}$	-426,18+0,41	-373,0+1,3	162,80+4,6
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-824,75+1,3	-668,88+2,8	29,3+8,4
$\text{HC}_2\text{O}_4^-$	-818,18+1,3	-688,48	117,03
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-815,04+1,3	-695,88	152,41
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	-485,64+0,42	-369,36+0,59	87,58+2,4
$\text{CH}_3\text{COOH}$	-485,22+0,42	-397,35+0,59	180,05+2,4
$\text{Cl}^-$	-167,11+0,21	-131,26+0,22	56,53+0,25
$\text{ClO}^-$	-110,04+0,42	-36,61+0,29	32,99+1,7
$\text{HClO}$	-124,27+0,84	-79,58+0,25	129,39+2,9
$\text{ClO}_3^-$	-95,56+1,0	-0,19+1,2	164,4+2,1
$\text{ClO}_4^-$	-123,60+0,71	-3,40+1,0	183,7+2,1
$\text{CrO}_4^{2-}$	-881,6+3,3	-729,43+3,5	54,0+2,9
$\text{HCrO}_4^-$	-878,6+2,9	-766,6+3,5	188,3+15,0
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	-1490,9+2,5	-1304,6+1,1	270,39+13,8
$\text{F}^-$	-331,5+1,3	-277,69+1,4	-13,85+0,63
$\text{HF}$	-331,1+1,3	-296,2+1,5	91,68+6,7
$\text{I}^-$	-55,2	-51,67+0,04	111,41
$\text{MnO}_4^-$	-538,1+1,3	-445,3+1,8	196,2+4,2
$\text{MoO}_4^{2-}$	-997,88+0,84	-838,9+2,1	35,95+2,3

орых ионов и молекул в водном растворе при 298,15 К

Частица	$\Delta_f H^\circ$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta_f G^\circ$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S^\circ$ $\frac{\text{Дж}}{(\text{моль} \cdot \text{К})}$
$\text{NO}_2^-$	-104,6	-37,07+0,59	139,55
$\text{NO}_3^-$	-207,40+0,50	-111,58+0,13	147,21+2,4
$\text{OH}^-$	-230,04+0,08	-157,32+0,08	-10,86+0,40
$\text{HO}_2^-$	-150,6+1,7	-57,20+0,38	27,67+5,9
$\text{H}_2\text{O}_2$	-191,29+0,08	-133,68+0,03	142,32+1,2
$\text{H}_2\text{O}$	-285,830+0,040	-237,245+0,075	70,08+0,21
$\text{PO}_4^{3-}$	-1271,5+2,5	-1012,6+1,5	-221,43+9,3
$\text{HPO}_4^{2-}$	-1285,2+1,3	-1083,2+1,5	-33,67+5,4
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	-1289,9+1,3	-1124,32+1,5	91,6+2,1
$\text{H}_3\text{PO}_4$	-1281,8+1,3	-1136,5+1,5	159,85+5,4
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	-2257,3	-1906,2	-116,55
$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	-2276,9	-1959,8	-2,87
$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$	-2269,8	-1998,0	133,81
$\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$	-2269,8	-2011,3	193,87
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	-2259,4	-2017,6	249,86
$\text{ReO}_4^-$	-803,3+3,8	-711,47+4,2	203,8+2,1
$\text{S}^{2-}$	32,6+3,3	89,6+1,0	-14,51+11,7
$\text{HS}^-$	-17,2+1,3	11,8+1,0	65,20+5,4
$\text{H}_2\text{S}$	-39,7+1,1	-28,12+0,84	123,57+2,8
$\text{SO}_3^{2-}$	-641,0	-486,77+0,29	-47,27
$\text{HSO}_3^-$	-629,57+0,84	-527,90+0,25	129,00+2,9
$\text{H}_2\text{SO}_3$	-613,42+0,84	-531,98+0,25	216,95+2,9
$\text{SO}_4^{2-}$	-910,98+0,21	-745,65+0,42	18,0+1,3
$\text{HSO}_4^-$	-889,2+1,3	-756,97+0,42	128,93+4,6
$\text{Se}^{2-}$	74,06	133,9	-28,02
$\text{HSe}^-$	17,57	48,20	69,93
$\text{H}_2\text{Se}$	23,01	26,00	162,69
$\text{SeO}_3^{2-}$	-507,5	-369,59+0,63	-2,53
$\text{HSeO}_3^-$	-512,5	-411,12+0,42	140,04
$\text{SeO}_4^-$	-599,6	-444,5	62,66
$\text{HSeO}_4^-$	-576,1	-454,0+1,3	172,96
$\text{TeO}_3^{2-}$	-532,6	-391,2+2,9	13,25
$\text{VO}_3^-$	-891,2+5,0	-783,7+5,0	41,07+23,8
$\text{WO}_4^{2-}$	-1073,2	-931,4	97,53