

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
НАУКОВО-МЕТОДИЧНИЙ ЦЕНТР ВІЩОЇ ОСВІТИ
ДОНБАССЬКА ДЕРЖАВНА МАШИНОБУДІВНА АКАДЕМІЯ**

СКОРОЧЕНИЙ КУРС ЛЕКЦІЙ З ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ

**РЕКОМЕНДОВАНО
МІНІСТЕРСТВОМ ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЯК НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК ДЛЯ СТУДЕНТІВ
ТЕХНІЧНИХ ВУЗІВ**

Краматорськ ДДМА 2002

1.ВСТУП

1.1. Предмет і значення фізичної хімії

Хімічні явища надзвичайно різноманітні, однак усі вони підкоряються загальним закономірностям, вивчення яких складає предмет фізичної хімії. Хімічні явища супроводжуються фізичними процесами, теплопередачею, поглиненням або виділенням енергії та ін. З іншого боку, фізичними процесами спричиняються хімічні явища. Наприклад, підвищення температури або світлове випромінювання збільшує інтенсивність коливального руху усередині молекул, зв'язок між атомами послабляється, що може викликати хімічну реакцію.

Фізична хімія вивчає взаємозв'язок хімічних процесів і фізичних явищ, що їх супроводжують, установлюють закономірності між хімічним складом, будовою речовин і їх властивостями.

Фізична хімія існує на межі між хімією і фізикою, оскільки вона вивчає закони взаємоперетворення хімічних і фізичних форм руху матерії. Користуючись теоретичними й експериментальними методами обох наук, а також власними методами, фізична хімія встановлює закони перебігу хімічних процесів і умови досягнення хімічної рівноваги.

У зв'язку з цим фізична хімія відіграє велику роль у розвитку металургійної промисловості.

1.2. Методи фізико-хімічного дослідження

Для теоретичного узагальнення експериментального матеріалу і створення стрункої системи уяв про властивості речовин і закони хімічних процесів у фізичній хімії використовується три незалежних методи теоретичної фізики: квантово-механічний, статистичний і термодинамічний.

Квантово-механічний метод заснований на корпускулярно-хвильовій уяві про будову матерії, дискретності енергії і широко використовується при ви-

вченні будови атомів, молекул, хімічного зв'язку, реакційної здатності речовин.

Статистичний метод дозволяє розраховувати загальні (макроскопічні) властивості речовини на підставі знання про властивості окремих молекул. Статистичний метод розглядає речовини як скупчення великої безлічі молекул, що хаотично рухаються, застосовуючи до них теорію імовірностей.

Термодинамічний метод дозволяє кількісно зв'язувати різні загальні (макроскопічні) властивості речовин і на підставі останніх розраховувати одні з цих властивостей по експериментальних величинах інших властивостей без розгляду механізму процесу.

Зазначені методи теоретичної фізики і всі експериментальні дані про властивості речовин, отримані різними фізичними і хімічними методами, використовуються у фізичній хімії для досягнення основної мети – з'ясування залежності напрямку і межі протікання хімічних реакцій від зовнішніх умов.

1.3. Основні розділи фізичної хімії

Фізичні і хімічні форми руху матерії тісно пов'язані між собою, тому виділення розділів фізичної хімії до деякої міри умовно. Проте прийнято виділяти такі розділи фізичної хімії.

Будова речовини. У цьому розділі вивчається будова атомів і молекул, а також агрегатний стан речовин. В експериментальних дослідженнях будови молекул найбільше застосування має метод молекулярної спектроскопії. При вивченні агрегатного стану розглядаються взаємодії молекул у газах, рідинах і кристалах.

Хімічна термодинаміка. На основі загальних законів термодинаміка вивчає закони термохімічної рівноваги. Частиною хімічної термодинаміки є термохімія, у якій розглядаються теплові ефекти хімічних реакцій.

Виробництво металургійних сплавів різного складу залежить від багатьох чинників. Тому знання законів перебігу хімічних реакцій дає можливість проводити цілеспрямований синтез металевих сплавів.

Фазова рівновага. Загальні закономірності, яким підкоряються рівноважні гетерогенні системи, що складаються із будь-якої кількості речовин, установлюються правилом фаз Гіббса. Керуючись цим правилом, будують діаграми, що дозволяють наочно стежити за станом системи при нагріванні, охолодженні і при зміні її складу. У металургії, користуючись діаграмами стану, можна визначати оптимальні умови виробництва сплавів із заданими властивостями. Вивчення фазових рівноваг дозволяє грамотно вирішувати питання, зв'язані з очищенням і легуванням сплавів. За допомогою фазових діаграм можна вирішувати питання сумісності і хімічної взаємодії між окремими компонентами сплавів.

Хімічна рівновага. Вивчення умов, що впливають на стан хімічної рівноваги, дає можливість знайти такі умови здійснення хімічної реакції (в тому числі і металургійного процесу), які забезпечують найбільший вихід і найекономічний технологічний режим роботи промислового обладнання.

Розчини. Теорія розчинів ставить метою пояснення і передбачення властивостей розчинів на підставі знання властивостей розчиненої речовини і розчинника. Для металургії мають велике значення розчини газоподібних речовин у металах. Закон розподілу Шилова-Нернста широко використовується для очищення металів від сірки і фосфору.

Електрохімія. Фундамент електрохімічних методів аналізу – кондуктометрія, потенціометрія, полярографія, амперметрія. Ці методи мають широке застосування в аналітичному контролі металургійного виробництва.

Кінетика і каталіз. Швидкість хімічних реакцій, залежність швидкості реакції від зовнішніх умов, зв'язок швидкості реакції з будовою молекули, вплив на швидкість реакції каталізаторів – предмет вивчення кінетики і каталізу.

Виробництво металевих сплавів являє собою багатостадійний процес. Вивчення швидкості технологічних процесів, а також впливи різних чинників на ці процеси, дозволяє підвищити ефективність металургійного виробництва.

Фізична хімія поверхневих явищ. Поверхневими називаються явища які відбуваються на поверхні розподілу фаз. У результаті поверхневих явищ змінюється концентрація молекул даного виду на поверхні твердої фази в порівнянні з концентрацією в об'ємі фази – відбувається процес адсорбції.

2. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

Термодинаміка виникла в першій половині XIX століття як теоретична основа теплотехніки. Термодинаміка як доповнення до теорії теплових двигунів і холодильних установок виділилося в технічну термодинаміку. Основу хімічної термодинаміки складає застосування термодинаміки до хімічних явищ. Термодинаміка базується на трьох законах, які по своїй суті є постулатами. Решту положень цієї науки, спираючись на три базові закони, можна отримати експериментальним шляхом.

Перший закон термодинаміки безпосередньо пов'язаний з законом збереження енергії. Він дозволяє розрахувати теплові баланси різноманітних хімічних та металургійних процесів.

Другий закон термодинаміки – це закон про можливість здійснення самодовільних процесів. На підставі другого закону термодинаміки можна передбачити, за яких зовнішніх умов процес є можливим, в якому напрямку він буде відбуватися.

Третій закон термодинаміки – це закон про абсолютне значення ентропії, він дозволяє обчислити константу рівноваги хімічної реакції, а отже і максимально можливий вихід продукту реакції.

Предметом хімічної термодинаміки є застосування законів класичної термодинаміки до хімічних і фізико-хімічних явищ; вона розглядає теплові ефекти в хімічних реакціях, фазові переходи індивідуальних речовин і сумішей, хімічні рівноваги.

2.1. Термодинамічна система і навколишнє середовище

Об'єктом вивчення в термодинаміці є термодинамічна система.

Системою називають окреме тіло або групу взаємодіючих тіл, фактично або подумки відокремлених від навколишнього середовища.

Оточуюче середовище – це усе, що оточує систему та знаходиться в прямому або непрямому контакті із нею. Прийнято вважати, що оточуюче середовище має такий великий розмір, що віддача або одержання нею теплоти не змінюють її температуру.

В залежності від характеру взаємодії з навколишнім середовищем розрізняють системи відкриті, закриті й ізольовані.

Відкрита система – це така система, що може обмінюватися з навколишнім середовищем енергією і речовиною.

Закритою системою називають таку систему, що не може обмінюватися речовиною з навколишнім середовищем, але може обмінюватися з нею енергією і роботою.

Ізольованою системою називається система, що не має обміну речовиною енергією і роботою з оточуючим середовищем.

Система може бути гомогенна і гетерогенна. Систему називають гомогенною, якщо вона складається з однієї фази. Систему називають гетерогенною, якщо вона складається з кількох фаз.

Фаза – це сукупність однорідних частин гетерогенної системи, яка характеризується певним складом, однаковими хімічними, фізичними та термодинамічними властивостями і відокремлена від інших частин системи поверхнею розподілу. Однофазні системи зводяться гомогенними (тобто однорідними). Системи, в яких фаз дві або більше, зводяться гетерогенними (тобто різномірними).

Сукупність усіх фізичних і хімічних властивостей системи називають станом системи. Стан системи характеризують термодинамічними параметрами.

Параметром системи зветься величина, яка кількісно характеризує систему. Параметри, що піддаються безпосередньому виміру, називаються основними параметрами стану системи. Параметри стану, що не піддаються безпо-

середньому виміру (внутрішня енергія, ентальпія, ентропія, термодинамічні потенціали), розглядаються як функції основних параметрів стану.

Процесом зветься усяка зміна параметрів системи. Характер процесу може бути різним в залежності від умов у яких здійснюється процес. Розрізняють декілька так званих ідеальних процесів:

Ізотермічним зветься процес, який відбувається за сталою температурою ($T = \text{const}$).

Ізохорним зветься процес, який відбувається за сталим об'ємом ($V = \text{const}$).

Ізобарним зветься процес, який відбувається за сталим тиском ($P = \text{const}$).

Адіабатичним зветься процес, який відбувається без теплообміну з оточуючим середовищем ($q = 0$).

2.2. Термодинамічні процеси: самодовільні і несамодовільні, рівноважні і нерівноважні

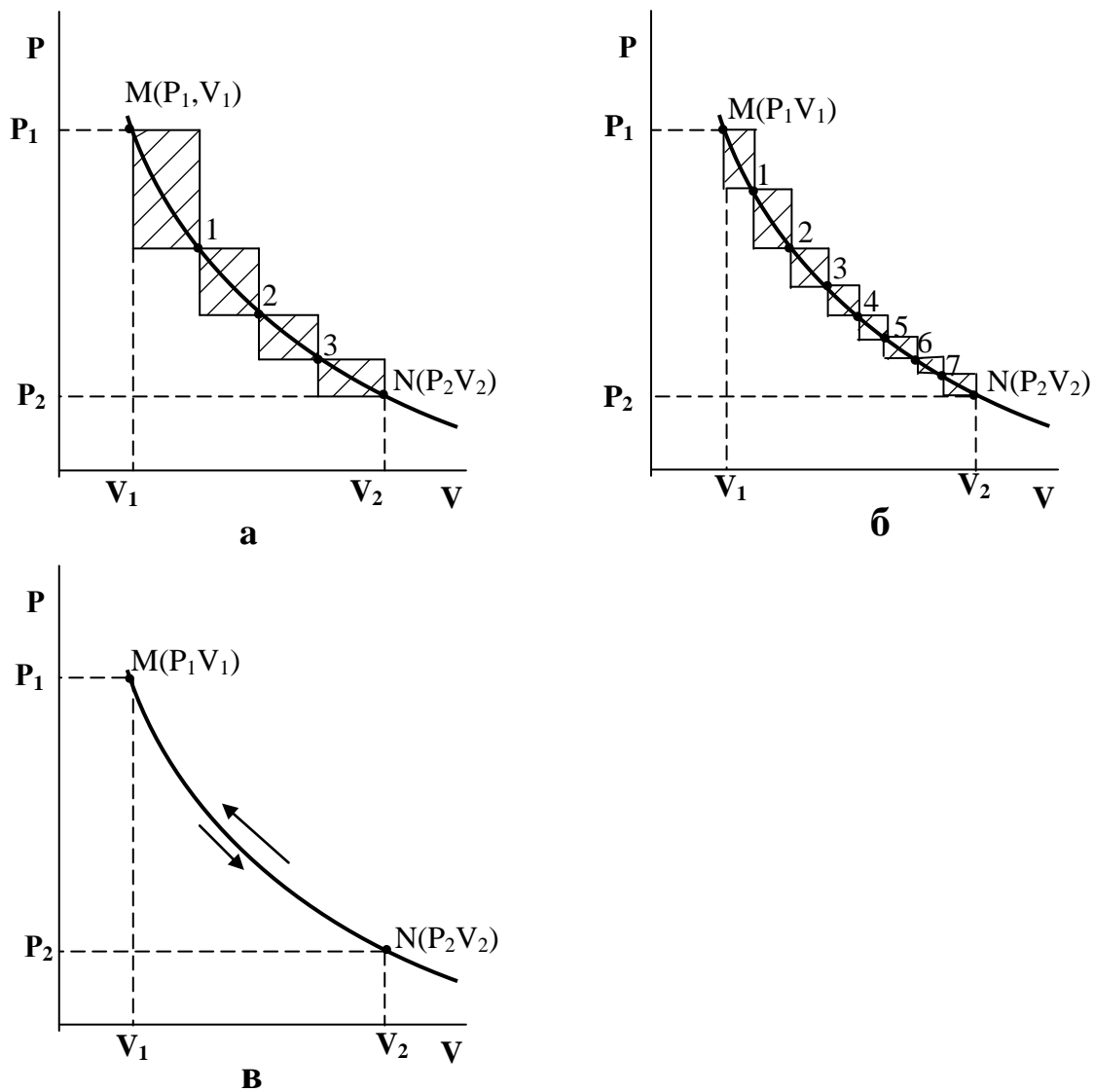
Якщо в системі протягом деякого часу змінюється хоча б один з термодинамічних параметрів, то це означає протікання термодинамічного процесу. Якщо при протіканні процесу спостерігається зміна хімічного складу системи, то процес називають хімічною реакцією.

Усі процеси, що зустрічаються в природі, можна розділити на самодовільні (природні) і несамодовільні. Самодовільні процеси – це такі процеси, що не вимагають витрати енергії ззовні (наприклад, перехід теплоти від більш нагрітого тіла до менш нагрітого тіла). Несамодовільними процесами називають процеси, які потребують для свого протікання витрати енергії (наприклад, поділ суміші газів на складові компоненти).

Якщо самодовільний процес відбувається в ізолюваній системі, то в підсумку він неодмінно приведе систему до стану рівноваги.

Під рівноважним розуміють такий стан, що не змінюється в часі і не підтримується якими-небудь зовнішніми факторами.

У хімічній термодинаміці велике значення мають поняття рівноважний і нерівноважний, оборотний і необоротний процеси. Щоб розкрити сутність цих понять, варто розглянути, наприклад, розширення газу в циліндрі з поршнем. Припустимо, що поршень навантажений чотирма гирками однакової маси.



Малюнок 2.1. Крива процесу розширення і стискування газів при нерівновагах (а, б) і рівноважному (в) процесах

Загальний тиск гирьок дорівнює $P_{\text{зовн}}$. Якщо тиск газу в циліндрі $P_{\text{внутр}}$ дорівнює $P_{\text{зовн}}$, то поршень не рухається. Це вихідний рівноважний стан позначений на мал. 2.1а точкою М. Після зняття однієї гирьки $P_{\text{зовн}}$ зменшиться, а об'єм газу збільшиться. Новий рівноважний стан позначений точкою 1. Після зняття другої, третьої і четвертої гирьок тиск і об'єм газу будуть змінюватися

аналогічно. Відповідні стани рівноваги позначені точками 2, 3, N. Зміна тиску й об'єму газу від точки M до точки N зобразиться нижньою ламаною лінією MN. Площа між цією лінією і віссю абсцис дорівнює роботі розширення W_p , отриманої в процесі розширення газу:

$$W_p = \sum P_{\text{зовн}} \times \Delta V_i \quad (2.1)$$

де ΔV_i — зміна об'єму при знятті однієї гирьки.

Якщо тепер поступово навантажувати поршень гирьками, то газ буде стискуватися. Процес стискування газу зобразиться верхньою ламаною лінією. Площа між нею і віссю абсцис дорівнює роботі стиску W_c . Як видно, $W_c > W_p$. Різниця $W_c - W_p$, дорівнює заштрихованій площі, що розташована між верхньою і нижньою ламаними лініями, — робота, витрачена на те, щоб система повернулася в початковий стан. Якщо при протіканні процесу в прямому і зворотному напрямках у навколишнім середовищі або в самій системі відбуваються які-небудь зміни (у даному випадку W_c не дорівнює W_p), то процес називають нерівноважним.

Якщо чотири гирьки замінити на вісім гирьок з масою, у два рази меншою, то початковий зовнішній тиск $P_{\text{зовн}}$ не зміниться. При поступовому знятті гирьок зміна тиску і об'єму також відобразиться нижньою ламаною лінією (мал. 2.1, б), але при цьому в два рази збільшиться кількість точок, що відповідають рівноважним станам (M, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, N). У цьому випадку робота розширення збільшується, а робота стискування зменшується. Зменшується і різниця $W_c - W_p$ (заштрихована площа). Якщо поршень навантажувати гирьками нескінченно малої маси, то на лінії MN вийде нескінченно велика кількість точок, що відповідають проміжним рівноважним станам; при цьому ламані лінії (верхня і нижня) практично перетворюються в одну плавну лінію MN (мал. 2.1, в) і стануть приблизно рівними W_c і W_p , а різниця $W_c - W_p$ буде близька до нуля. Процеси стискування і розширення в цьому випадку протікають нескінченно повільно. Такий процес, що протікає нескінченно повільно і проходить через нескінченно велике число станів рівноваги, називають рівноважним.

Рівноважному процесу властиві максимальна робота і двобічність, тобто оборотність.

Оборотним називають рівноважний процес, що може повернути систему в початковий стан без яких-небудь енергетичних змін у навколишнім середовищі та в самій системі.

Припустимо, що газ утримується поршнем так, що зовнішній тиск на нескінченно малу величину менше внутрішнього. Газ розширюється. Якщо зовнішній тиск збільшити і він на нескінченно малу величину буде більше внутрішнього, газ буде стискуватися. Це і є термодинамічна оборотність, тому що нескінченно мала зміна тиску здійснює зміну напрямку процесу.

Необоротним називають нерівноважний процес, що відбувається в результаті кінцевих впливів на систему і не змінює напрямку під впливом нескінченно малої сили. Необоротному процесу властиві не максимальна робота і однобічність.

Слід зазначити, що термодинамічна оборотність відрізняється від хімічної оборотності. Хімічна оборотність характеризує напрямок процесу, а термодинамічна – спосіб його проведення. Термодинамічний процес викликає енергетичні зміни в системі, що виражаються через зміну визначених величин: внутрішньої енергії, ентальпії, теплоти, роботи.

2.3. Внутрішня енергія, ентальпія

Будь-яка термодинамічна система складається з атомів і молекул, що знаходяться в безупинному русі. Кількісною характеристикою руху є енергія.

Внутрішня енергія (U) характеризує загальний запас енергії всіх складових частин системи. Вона є сумою всіх видів енергії, які містяться в даній системі(енергії міжмолекулярної взаємодії, енергії всіх рухів молекул та атомів, енергії всіх елементарних частинок, тощо) за виключенням кінетичної та потенційної енергії всієї системи як цілого.

Звичайно внутрішню енергію відносять до одного молю речовини і виражають її в Джоулях на моль (Дж/моль). Визначення повного запасу внутрішньої енергії речовини неможливо, тому що не можна перевести систему в стан позбавлений енергії. Тому в термодинаміці розглядають зміну внутрішньої енергії ΔU , що являє собою різницю кількості внутрішньої енергії системи в кінцевому і початковому станах:

$$\Delta U = U_{\text{кін}} - U_{\text{поч.}} \quad (2.2)$$

Внутрішня енергія є функцією стану системи.

Термодинамічною функцією стану системи зветься функція, величина якої залежить тільки від стану системи, тобто її зміна в будь-якому процесі залежить лише від початкового та кінцевого стану системи і не залежить від путі процесу.

Для функції стану системи можна записати повний диференціал і позначати нескінченно малу кількість внутрішньої енергії dU . Оскільки внутрішня енергія залежить від об'єму і температури, для неї повний диференціал виглядатиме так:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT. \quad (2.3)$$

Внутрішня енергія характеризує повністю лише ізохорні процеси ($V = \text{const}$). В ході ізобарного процесу окрім зміни внутрішньої енергії треба брати до уваги також роботу розширення (або стискання) системи. Для цього існує термодинамічна функція ентальпія.

$$H = U + PV \quad (2.4)$$

Ентальпія, як і внутрішня енергія, є функцією стану системи, її абсолютна величина невідома. Зміна ентальпії не залежить від шляху процесу, а залежить тільки від початкового і кінцевого стану системи.

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \Delta U - P\Delta V. \quad (2.5)$$

Для ентальпії, яка є функцією тиску та температури, можна записати повний диференціал:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT. \quad (2.6)$$

2.4. Теплота і робота

Передача енергії від системи до навколишнього середовища і навпаки здійснюється у виді теплоти q і роботи W . Теплоту можна розглядати як неспрямовану форму передачі енергії, в той час як робота є спрямованою формою передачі енергії від одної системи до іншої. Нескінченно малі кількості теплоти δq (елементарна теплота) та роботи δW (елементарна робота) на відміну від dH і dU не є повними диференціалами, тому що теплота і робота не є функціями стану системи. Кількість теплоти як і роботи виражається в Джоулях. Робота, як і теплота, характеризують процес і не є властивістю системи. Не можна говорити про запас теплоти або запас роботи в системі, вони проявляються лише як результат процесу. Поряд із подібними властивостями теплоти і роботи між цими поняттями є істотна різниця. Різниця теплоти і роботи полягає в тому що передача теплоти здійснюється в результаті хаотичного руху молекул, тоді як при виконанні роботи передача енергії відбувається шляхом упорядкованого руху молекул під дією певної сили.

2.5. Формулювання першого закону термодинаміки

Перший закон термодинаміки має кілька формулювань:

енергія ізольованої системи є величиною сталою.

Якби енергія ізольованої системи могла збільшуватися без взаємодії з навколишнім середовищем, то можна було б сконструювати вічний двигун першого роду, під яким мається на увазі машина, що робить роботу без витрати енергії. Однак, відповідно до іншого формулювання першого закону,

вічний двигун першого роду неможливий.

Сталість енергії ізольованої системи не виключає можливості переходу одного виду енергії в іншу. При таких переходах енергія не витрачається і не

створюється знову. Звідси третє формулювання першого закону, що випливає з закону збереження енергії:

енергія не зникає безслідно і не виникає з нічого, перехід її з одного виду в інший відбувається в строго еквівалентних кількостях.

З закону збереження енергії випливає співвідношення

$$q = \Delta U + W \quad (2.7)$$

де q – кількість підведеної до системи теплоти; ΔU – збільшення внутрішньої енергії; W – сумарна робота, що вироблена системою.

Рівняння (2.7) є математичним виразом першого закону термодинаміки. З нього випливає, що теплота, підведена до системи, витрачається на зміну внутрішньої енергії і на роботу проти зовнішніх сил.

2.6. Застосування першого закону термодинаміки для ізотермічного, ізохорного і ізобарного процесів.

Робота одного моля ідеального газу

В ізотермічному процесі передача теплоти відбувається при постійній температурі. Якщо газ ідеальний, то внутрішня енергія одного моля газу не залежить від об'єму і тиску, а залежить тільки від температури. Звідси при ізотермічному процесі, коли $U = \text{const}$, вираз першого закону прийме вид

$$\delta q_T = \delta W = PdV \quad (2.8)$$

Після інтегрування одержимо

$$q_T = W = P\Delta V \quad (2.9)$$

Отже, в ізотермічному процесі підведена до системі теплота цілком перетворюється в роботу розширення. Для 1 молю газу

$$P = RT/V. \quad (2.10)$$

Якщо підставити цей вираз в формулу (2.8), то в результаті інтегрування одержимо вираз для роботи ізотермічного процесу.

$$\int \delta W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV, \quad (2.11)$$

звідки
$$W = RT \ln (V_2/V_1) = RT \ln (P_1/P_2) \quad (2.12)$$

В ізохорному процесі об'єм системи сталий, $dV = 0$ і елементарна робота розширення системи $PdV = 0$. У цьому випадку рівняння першого закону термодинаміки має такий вигляд:

$$q_v = \Delta U \quad (2.13)$$

Отже, при $V = \text{const}$ уся кількість теплоти, що підведена до системи, витрачається виключно на збільшення її внутрішньої енергії.

В ізобарному процесі тиск системи сталий, тоді математичне вираження першого закону термодинаміки запишеться таким чином

$$\delta q_p = dU + d(PV) = d(U + PV) = dH \quad (2.14)$$

Вся підведена до системи теплота в ізобарному процесі витрачається на збільшення ентальпії системи. Робота в ізобарному процесі визначається за формулою

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1) \quad (2.15)$$

Для адіабатичного процесу $q = 0$ і аналітичний вираз першого закону термодинаміки (2.7) має вигляд

$$W = -\Delta U, \quad (2.16)$$

тобто вся робота виконується системою за рахунок зменшення внутрішньої енергії системи. Для адіабатичного процесу існують свої співвідношення між тиском, об'ємом і температурою:

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad (2.17)$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad (2.18)$$

$$W = \frac{nR(T_1 - T_2)}{\gamma - 1}. \quad (2.19)$$

тут n – число молів речовини; $\gamma = C_p/C_v$.

2.7 Теплоємність

Теплоємністю системи зветься кількість теплоти, яка необхідна для того, аби підвищити температуру системи на 1°C (1 Кельвін).

Розрізняють декілька різновидів теплоємності.

Істинна теплоємність – відношення нескінченно малої кількості теплоти до відповідного підвищення температури

$$C = \frac{\delta q}{dT} \cdot [\text{Дж/К}] \quad (2.20)$$

По суті це теплоємність в нескінченно малому температурному інтервалі, тобто в певній температурній точці.

Середня теплоємність – теплоємність у відносно великому температурному інтервалі, тобто теплоємність, яка відповідає зміні температури на конкретну величину. В даному інтервал $T_1 \dots T_2$ середня теплоємність вважається сталою.

$$\bar{C} = \frac{q}{T_2 - T_1} \cdot [\text{Дж/К}] \quad (2.21)$$

Мольною теплоємністю C зветься теплоємність одного моля речовини, вона вимірюється в Дж/моль•К.

Питомою теплоємністю c зветься теплоємність одиниці маси речовини (кілограму або граму), вона вимірюється в Дж/кг•К або Дж/г•К. Між мольною C , питомою c теплоємностями та мольною масою речовини M існує співвідношення:

$$C = cM, \quad (2.22)$$

якщо питому теплоємність c виражено в Дж/г•К;

$$C = \frac{cM}{1000}, \quad (2.23)$$

якщо питому теплоємність c виражено в Дж/кг•К.

Ізохорною теплоємністю зветься теплоємність системи (речовини), при ізохорному нагріванні (при сталому об'ємі)

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v. \quad (2.24)$$

Ізобарною теплоємністю зветься теплоємність системи (речовини), при ізобарному нагріванні (при сталому тиску)

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (2.25)$$

Слід пам'ятати, що серед шести характеристик теплоємності (істинна, середня, мольна, питома, ізохорна, ізобарна) не всі сполучення припустимі. Так теплоємність може бути:

або істинною, або середньою;

або мольною, або питоною;

або ізохорною, або ізобарною.

Всі характеристики теплоємності в кожному конкретному випадку відображені в позначенні, наприклад, C_p – істинна мольна ізобарна теплоємність; \bar{c}_v – середня питома ізохорна теплоємність.

Теплоємність речовини залежить від природи речовини, температури та умов нагрівання. Залежність теплоємності від температури відображена в рівнянні

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3. \quad (2.26)$$

Тут a_0 , a_1 , a_2 , a_3 – сталі, які залежать від природи речовини, але не залежать від температури в певному позначеному інтервалі температур. Ці сталі для широкого загалу речовин можна знайти в термодинамічних довідниках. Наприклад, для газоподібного азоту в температурному інтервалі 298 – 2500К:

$$C_p = 28,30 + 2,557 \times 10^{-3} T + 0,544 \times 10^{-6} T^2 \quad \text{Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

В фізичній хімії найчастіше використовують мольну ізобарну теплоємність C_p . Це пояснюється тим, що ізобарні процеси в природі та виробництві набагато поширеніші, ніж ізохорні. До того ж, знаючи ізобарну теплоємність, можна легко знайти ізохорну, тому що ізобарна теплоємність більше ізохорної на розмір роботи розширення системи. Для рідин і твердих тіл внаслідок малої зміни об'єму при нагріванні $C_p \approx C_v$; для ідеального газу різниця

$$C_p - C_v = R \quad (2.27)$$

являє собою роботу ізобарного розширення 1 молу ідеального газу при підвищенні температури на один Кельвін.

Між істинною та середньою теплоємностями існує простий взаємозв'язок

$$\bar{C} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT. \quad (2.28)$$

При використанні цієї формули під знак інтегралу слід підставляти температурну залежність істинної теплоємності з рівняння (2.26).

2.8. Термохімія. Закон Гесса

Тепловим (енергетичним) ефектом процесу Q зветься кількість енергії, що виділяється або поглинається системою в результаті здійснення даного процесу. Як правило, тепловий ефект вимірюється в Джоулях і носить ім'я процесу, наприклад – тепловий ефект реакції, або тепловий ефект розчинення. Реакції, які відбуваються з виділенням теплоти (енергії), називають екзотермічними, для них вважають $Q > 0$; реакції, які відбуваються з поглинанням теплоти (енергії), називають ендотермічними для них $Q < 0$.

Розділ хімічної термодинаміки, присвячений вивченням теплових ефектів хімічних реакцій, називають термохімією. Значення термохімії в металургії дуже велике, якщо врахувати, що теплові ефекти розраховують при укладанні теплових балансів різних металургійних процесів і при дослідженні хімічних рівноваг. Тепловий ефект реакції залежить від природи речовин, що приймають участь в реакції, від температури та умов проведення процесу. Розрізняють ізохорний Q_V та ізобарний Q_P теплові ефекти. Відповідно

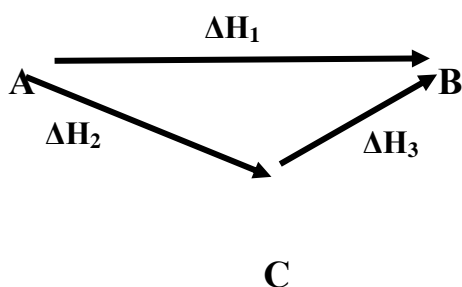
$$Q_V = -\Delta U; \quad Q_P = -\Delta H. \quad (2.29)$$

Тепловий ефект хімічної реакції – це максимальна кількість теплоти, що виділяється або поглинається в необоротному процесі при сталому об'ємі або тиску і за умови, що продукти реакції і вихідні речовини мають однакову температуру і відсутні інші види робіт, крім розширення. Тому в рівняннях (2.29) теплові ефекти Q_V і Q_P (ΔU і ΔH) є функціями стану системи, і звідси випливає термодинамічне обґрунтування закону, встановленого експериментально в 1836 році російським вченим Г. І. Гессом:

тепловий ефект реакції не залежить від шляху процесу, а визначається тільки природою і станом початкових і кінцевих речовин.

Уявимо собі процес перетворення вихідних речовин А в продукти реакції В різними шляхами:

1) безпосередньо реакцією, тепловий ефект якої дорівнює ΔH_1 , і 2) послідовними реакціями $A \rightarrow C \rightarrow B$, теплові ефекти яких дорівнюють відповідно ΔH_2 і ΔH_3 .



Закон Гесса стверджує, що зазначені теплові ефекти зв'язані між собою співвідношенням

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3, \quad (2.30)$$

тобто незалежно від шляху одержання продуктів, сумарний тепловий ефект для всіх шляхів є однаковим.

Рівняння хімічних реакцій, в яких вказано не тільки формули речовин, але і теплові ефекти, звуться термохімічними рівняннями. Приклад:



$$\Delta H_{\text{r}298}^0 = -393,5 \text{ кДж}$$

Термохімічні рівняння, хоча і дуже схожі на звичайні хімічні рівняння, відрізняються від них такими особливостями:

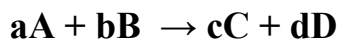
- вказані агрегатні (фазові) стани всіх речовин;
- всі коефіцієнти мають розмірності – моль;
- припустимі нецілі коефіцієнти;
- з термохімічними рівняннями можна робити арифметичні дії, як з алгебраїчними рівняннями – їх можна складати, віднімати, помножати на числа.

З закону Гесса вибігають такі наслідки:

1) тепловий ефект зворотної реакції дорівнює тепловому ефекту прямої реакції, але з протилежним знаком : $\Delta H_{r \text{ зв}} = - \Delta H_{r \text{ пр}}$;

2) сумарний тепловий ефект ряду реакцій, проведених по колу, дорівнює нулю;

3) тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою ентальпій утворення кінцевих речовин та сумою ентальпій утворення початкових речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів в рівнянні реакції. Так, для реакції



$$\text{можна записати: } \Delta H_r = \sum n_i \Delta H_{f298}(\text{кін}) - \sum n_i \Delta H_{f298}(\text{поч}), \quad (2.31)$$

тобто

$$\Delta H_r = c\Delta H_{f(C)} + d\Delta H_{f(D)} - (a\Delta H_{f(A)} + b\Delta H_{f(B)}). \quad (2.32)$$

Тут **A, B, C** та **D** – формули речовин; **a, b, c,** та **d** – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції; **n** – сума стехіометричних коефіцієнтів; ΔH_r – тепловий ефект (ентальпія) реакції; ΔH_f – ентальпії утворення речовин.

Для того щоб можна було порівнювати теплові ефекти різних реакцій і проводити термохімічні розрахунки, введено поняття теплового ефекту при стандартних умовах.

Тепловим ефектом при стандартних умовах називають такий тепловий ефект, що супроводжує реакцію при стандартному тиску $P^\circ = 101325 \text{ Па}$ і при стандартній температурі $T = 298\text{K}$.

Тепловий ефект при стандартних умовах розраховують по стандартних ентальпіях утворення і спалювання.

Стандартна ентальпія утворення речовини чисельно дорівнює тепловому ефекту реакції утворення 1 молю даної речовини з простих речовин при стандартних умовах (тиску 101325 Па і температурі 298K).

Стандартні ентальпії утворення позначають ΔH_{f298}^0 . Верхній індекс $^\circ$ указує стандартний стан, а нижній *f* – початкову літеру англійського слова formation (утворення).

За стандартний стан чистої речовини приймають його найбільш стійкий фізичний стан при стандартній температурі 298К і стандартному тиску 101325 Паскалів. Стандартні ентальпії утворення простих речовин у стійкому алотропному стані прийняті за нуль. Ентальпії утворення відносять до 1 молю речовини, вказуючи її агрегатний стан і виміряють в кілоджоулях на моль (кДж/моль).

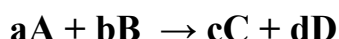
Стандартною ентальпією згоряння називають енергію, що виділяється при згорянні в атмосфері кисню 1 молю речовини до вищих оксидів в стандартних умовах.

Як і стандартні ентальпії утворення, стандартні ентальпії згоряння відносять до стандартних умов ($P = 101325 \text{ Па}$, $T = 298\text{К}$). Ентальпії згоряння позначають символом ΔH_c (нижній індекс c – початкова літера слова combustion, тобто згоряння).

Тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою ентальпій згоряння початкових речовин і сумою ентальпій згоряння кінцевих речовин, помножених на відповідні стехіометричні коефіцієнти:

$$\Delta H^0_{r298} = \sum n_i \Delta H^0_{c298(\text{поч})} - \sum n_i \Delta H^0_{c298(\text{кін})} \quad (2.33)$$

Таким чином, користуючись табличними даними можна розрахувати тепловий ефект в стандартних умовах для реакції



$$\Delta H^0_{r298} = c\Delta H^0_{f298(C)} + d\Delta H^0_{f298(D)} - (a\Delta H^0_{f298(A)} + b\Delta H^0_{f298(B)}), \quad (2.34)$$

$$\Delta H^0_{r298} = a\Delta H^0_{c298(A)} + b\Delta H^0_{c298(B)} - (c\Delta H^0_{c298(C)} + d\Delta H^0_{c298(D)}). \quad (2.35)$$

Закон Гесса є основним законом термодінаміки. З рівнянь (2.5) і (2.29) випливає, що

$$Q_P = Q_V - P\Delta V. \quad (2.36)$$

Відповідно до рівняння стану ідеальних газів Менделєєва—Клапейрона

$$PV = nRT, \quad (2.37)$$

звідки $P\Delta V = \Delta nRT$ (2.38)

де Δn – зміна числа молів газоподібних учасників реакції.

$$\Delta n = c + d - (a + b) \quad (2.39)$$

Якщо в реакції беруть участь тверді і рідкі речовини, їх кількість при обчисленні Δn в увагу не приймається.

Підстановка (2.38) у (2.36) дає рівняння, що виражає співвідношення між ізобарним і ізохорним тепловими ефектами:

$$Q_p = Q_v - \Delta nRT, \quad (2.40)$$

або, відповідно до (2.29)

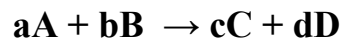
$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT. \quad (2.41)$$

Якщо $\Delta n = 0$, то $\Delta H = \Delta U$, а $Q_p = Q_v$.

2.9. Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури. Рівняння Кірхгофа

Використовуючи закон Гесса [рівняння (2.34) і (2.35)], можна обчислити тепловий ефект реакції при стандартній температурі. Частіше буває необхідно знати тепловий ефект реакції при різних температурах.

Розглянемо реакцію, яка відбувається в ізобарних умовах



Зміна ентальпії в системі буде дорівнювати тепловому ефекту

$$\Delta H_r = H_k - H_n, \quad (2.42)$$

де ΔH_r – тепловий ефект реакції; H_k та H_n – ентальпії кінцевих та початкових речовин відповідно.

Продиференціюємо це рівняння по температурі за умови сталості тиску:

$$\left(\frac{\partial(\Delta H_r)}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H_k}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial H_n}{\partial T} \right)_p. \quad (2.43)$$

Прийmemo до уваги, що $\left(\frac{\partial H_k}{\partial T} \right)_p = C_{p(\text{кін})}$, а $\left(\frac{\partial H_n}{\partial T} \right)_p = C_{p(\text{поч})}$. (2.44)

Тоді $\left(\frac{\partial(\Delta H_r)}{\partial T} \right)_p = C_{p(\text{кін})} - C_{p(\text{поч})} = \Delta C_p$, (2.45)

Де ΔC_p – Зміна теплоємності в результаті реакції, тобто різниця між теплоємностями кінцевих та початкових речовин з урахуванням коефіцієнтів в рі-

внянні реакції, $\left(\frac{\partial(\Delta H_r)}{\partial T}\right)_P$ – температурний коефіцієнт теплового ефекту реакції.

Спираючись на співвідношення між ΔH_r та Q_P та розповсюджуючи висновки на ізохорний процес, можемо записати:

$$\frac{dQ_P}{dT} = -\Delta C_P \quad (2.46)$$

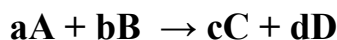
$$\left(\frac{\partial(\Delta U_r)}{\partial T}\right)_V = \Delta C_V \quad (2.47)$$

$$\frac{dQ_V}{dT} = -\Delta C_V \quad (2.48)$$

Рівняння (2.45 – 2.48) для ізобарного і ізохорного процесів називають рівняннями Кірхгофа (диференціальна форма). Вони є аналітичними виразами закону Кірхгофа:

температурний коефіцієнт теплового ефекту хімічної реакції дорівнює зміні теплоємності системи в результаті реакції.

Для користування рівняннями Кірхгофа треба аналітично виразити ΔC_P як функцію температури. Для реакції



$$\Delta C_P = \sum n_i C_{P(\text{кін})} - \sum n_i C_{P(\text{поч})} \quad (2.49)$$

$$\Delta C_P = (cC_{P(C)} + dC_{P(D)}) - (aC_{P(A)} + bC_{P(B)}) \quad (2.50)$$

$$\text{або } \Delta C_P = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \Delta a_{-2} T^{-2}, \quad (2.51)$$

$$\text{де } \Delta a_0 = (ca_{0(C)} + da_{0(D)}) - (ba_{0(B)} + aa_{0(A)}); \quad (2.52)$$

$$\Delta a_1 = (ca_{1(C)} + da_{1(D)}) - (ba_{1(B)} + aa_{1(A)}); \quad (2.53)$$

$$\Delta a_2 = (ca_{2(C)} + da_{2(D)}) - (ba_{2(B)} + aa_{2(A)}); \quad (2.54)$$

$$\Delta a_{-2} = (ca_{-2(C)} + da_{-2(D)}) - (ba_{-2(B)} + aa_{-2(A)}); \quad (2.55)$$

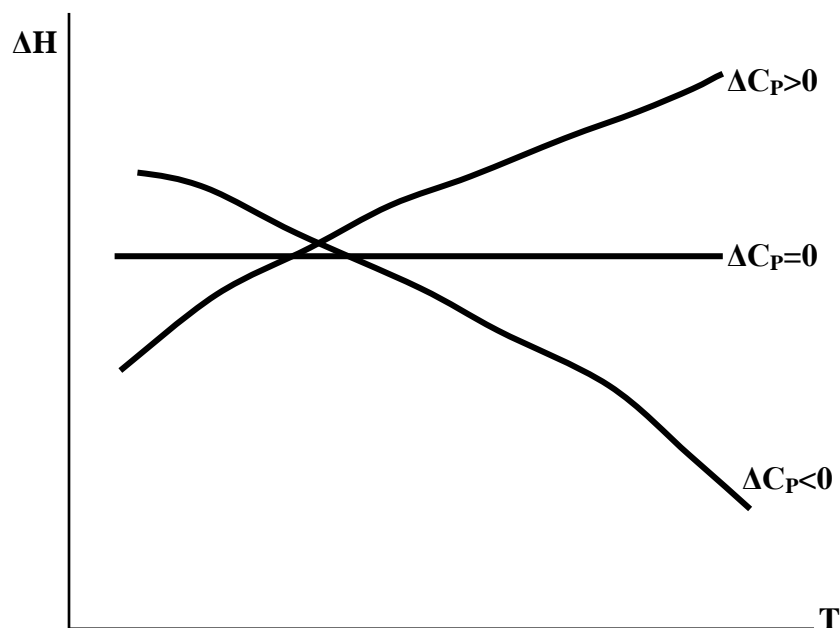
З рівнянь Кірхгофа добре видно, що з підвищенням температури тепловий ефект може як зростати, так і зменшуватись:

– якщо $\Delta C_P > 0$, то ΔH_r збільшується з підвищенням температури;

– якщо $\Delta C_p < 0$, то ΔH_r зменшується з підвищенням температури;

– якщо $\Delta C_p = 0$, то ΔH_r не залежить від температури.

Цей висновок ілюструється малюнком 2.2



Малюнок 2.2. Залежність теплового ефекту від температури

З практичної точки зору для одержання розрахункової формули рівняння Кирхгофа інтегрують у межах інтервалу температур $298 - T$. Для цього існує кілька підходів:

а) якщо температурний інтервал не дуже великий, а розрахунки не потребують великої точності, можна вважати, що $\Delta C_p = \text{const}$. В цьому випадку

$$\frac{d(\Delta H_r)}{dT} = \Delta C_p \Rightarrow d(\Delta H) = \Delta C_p dT \quad (2.56)$$

$$\int_{H_1}^{H_2} d(\Delta H_r) = \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} dT. \quad (2.57)$$

$$\text{Після інтегрування одержимо } \Delta H_{r2} - \Delta H_{r1} = \Delta C_p(T_2 - T_1), \quad (2.58)$$

де ΔH_{r2} та ΔH_{r1} — теплові ефекти реакції при температурах T_2 та T_1 відповідно.

б) якщо потрібні більш точні розрахунки в великому температурному інтервалі, слід брати до уваги залежність теплоємностей від температури (рівняння (2.51):

$$\frac{d(\Delta H_r)}{dT} = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \Delta a_{-2} T^{-2}. \quad (2.59)$$

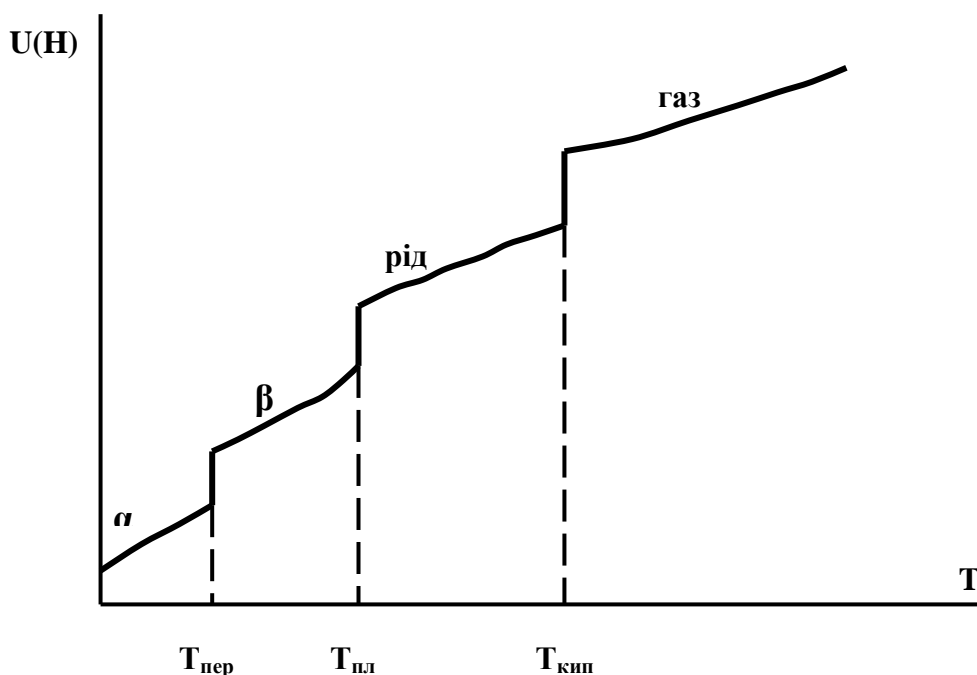
Після розподілу змінних і інтегрування одержимо:

$$\Delta H_{rT} = \Delta a_0 T + \frac{1}{2} \Delta a_1 T^2 + \frac{1}{3} \Delta a_2 T^3 - \Delta a_{-2} T^{-1} + B, \quad (2.60)$$

де B – константа інтегрування, яку легко знайти, знаючи тепловий ефект при конкретній (як правило стандартній) температурі.

2.10. Залежність внутрішньої енергії та ентальпії від температури

Підвищення температури згідно з першим законом термодинаміки збільшує внутрішню енергію та ентальпію речовини (мал. 2.3)



Малюнок 2.3. Залежність внутрішньої енергії та ентальпії від температури

З визначення істинної теплоємності (2.20) легко можна дістатися розрахунку зміни внутрішньої енергії та ентальпії речовини від температури:

$$\Delta U_{нагр} = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT; \quad \Delta H_{нагр} = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT. \quad (2.61)$$

Ці формули придатні для розрахунків лише тоді, коли нагрівання не призводить до зміни агрегатного стану або іншого фазового переходу – при цьому змінюється характер залежності теплоємності від температури. В підсумку розрахунок ентальпії речовини в ізобарних умовах при температурі T здійснюється таким чином:

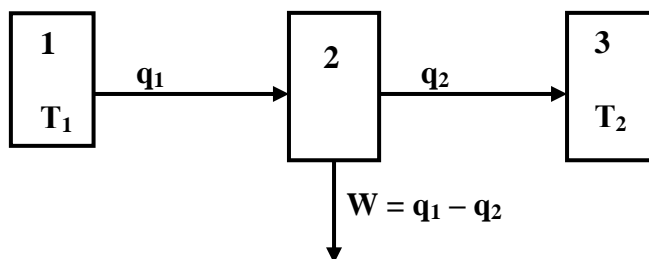
$$\Delta H_T = \int_0^{T_{\text{пер}}} C_{P(\alpha)} dT + \Delta H_{\text{пер}} + \int_{T_{\text{пер}}}^{T_{\text{пл}}} C_{P(\beta)} dT + \Delta H_{\text{пл}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} C_{P(\text{рід})} dT + \Delta H_{\text{вип}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T C_{P(\text{газ})} dT \quad (2.62)$$

Аналогічно в ізохорних умовах можна обчислити внутрішню енергію речовини.

2.11. Другий закон термодинаміки

Перший закон термодинаміки не дає ніяких вказівок щодо напрямку, у якому можуть відбуватися самодовільні процеси в природі. Для ізольованій системи, наприклад, перший закон вимагає тільки, щоб при всіх процесах енергія системи залишалася сталою. Взагалі, на підставі першого закону не можна з'ясувати, чи будуть в ізольованій системі відбуватися які-небудь процеси.

Другий закон термодинаміки, навпаки, дозволяє передбачати напрямок самодовільних процесів і разом з першим законом встановлює безліч точних кількісних співвідношень між різними макроскопічними параметрами систем у стані термодинамічної рівноваги.



Малюнок 2.4. Принцип будови теплової машини. 1 – джерело теплоти (тепловіддатчик); 2 – робоче тіло; 3 – холодильник (теплоприймач).

Першовідкривачем другого закону термодинаміки вважається С. Карно, який досліджував умови перетворення теплоти в роботу (1824) і зробив висно-

вок, що в теплових машинах кількість теплоти, яка одержана від джерела теплоти, не може цілком переходити в роботу; частина її передається холодильнику.

Якщо позначити q_1 теплоту, отриману від джерела енергії, а q_2 – теплоту, віддану холодильнику, то різниця $q_1 - q_2$ являє собою теплоту, перетворену в роботу W . Коефіцієнт корисної дії тут можна виразити рівнянням

$$\eta = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (2.63)$$

Коефіцієнт корисної дії теплової машини не залежить від природи робочого тіла, а визначається тільки інтервалом температур (теорема Карно—Клаузиуса). Цю теорему зв'язують з формулюванням другого закону термодинаміки, що запропоноване Р. Клаузиусом (1850):

теплота не може самодовільно переходити від більш холодного тіла до більш гарячого.

Формулювання В. Оствальда стверджує:

здійснення вічного двигуна другого роду неможливо.

Під вічним двигуном другого роду мають на увазі теплову машину, що перетворює повністю всю теплоту в роботу, тобто без передачі частини її холодильнику.

Погодженість усіх формулювань другого закону вказує на те, що можна вибрати одну з них як постулат, а інші будуть наслідками з нього.

2.12. Ентропія

Аналіз формулювань другого закону термодинаміки показує, що усі вони характеризують спрямованість і межу протікання самодовільних процесів, що здійснюються самі собою без витрати енергії, наприклад розширення газу, охолодження гарячого тіла до температури навколишнього середовища і т.п. Визначення умов, при яких відбуваються самодовільні процеси чи настає рівновага, являє великий теоретичний і практичний інтерес.

Другий закон стверджує, що теплоту цілком не можна перетворити в роботу в круговому процесі. Це твердження випливає з природи теплоти і роботи. Імовірність того, що хаотичний тепловий рух молекул цілком перейде в спрямований рух, мізерно мала. Навпроти, спрямований рух молекул може цілком перейти в хаотичний (робота може цілком перейти в теплоту). Газ самодовільно розширюється, але самодовільно не стискається, тому що при стискуванні природний хаотичний рух повинен перетворитися в спрямований рух. Природність хаотичного руху молекул є причиною того, що різні види енергії прагнуть перейти в теплоту, а теплота передається менш нагрітим тілам. Ці процеси самодовільні, природні і необоротні. Таким чином, можна зробити висновок, що протікання самодовільних процесів супроводжується розсіюванням теплової енергії. Щоб процес розсіювання енергії характеризувати кількісно, потрібна була термодинамічна функція, яка показувала б, як змінюється розсіювання енергії при переході системи з одного стану в інший.

Цю функцію ввів Р. Клаузиус (1865), назвав ентропією і позначив буквою **S**.

Для оборотного процесу вона являє собою відношення теплоти процесу до температури, за якої відбувається процес:

$$dS = \frac{\delta q}{T}, \text{ або в інтегральному вигляді } \Delta S = \frac{q}{T}. \quad (2.64)$$

Відношення q/T називають приведеною (зв'язаною) теплотою процесу.

Це рівняння є аналітичним виразом другого закону термодинаміки для будь-якого довільного оборотного процесу.

Розглянемо перехід системи з початкового стану в кінцевий двома шляхами: оборотним і необоротним. В обох процесах зміна внутрішньої енергії повинна бути однаковою, тому що внутрішня енергія є функцією стану.

Відомо, що при оборотному процесі виконана системою робота

$$\delta W_{\text{обор}} > \delta W_{\text{необор}}, \text{ отже, } \delta q_{\text{обор}} > \delta q_{\text{необор}} \quad (2.65)$$

$$\text{і тоді } \frac{\delta q_{\text{обор}}}{T} > \frac{\delta q_{\text{необор}}}{T} \text{ і } dS > \frac{\delta q_{\text{необор}}}{T}. \quad (2.66)$$

Математичний вираз для ентропії в загальному вигляді буде

$$dS \geq \frac{\delta q}{T} \quad (2.67)$$

де знак нерівності відноситься до необоротних процесів, а знак рівності – до оборотного.

Ентропія, безсумнівно, є функцією стану, тому що розсіювання енергії залежить від стану системи. Відношення кількості теплоти δq до температури процесу T , тобто $\delta q/T$, називають елементарною приведеною теплотою процесу, вона є повним диференціалом ентропії dS . Оскільки ентропія є функцією стану, то її зміна ΔS не залежить від шляху процесу, а визначається лише початковим і кінцевим станами системи:

$$\Delta S = S_{\text{кінц}} - S_{\text{поч}} = \int_{\text{поч}}^{\text{кінц}} \frac{\delta q}{T} \quad (2.68)$$

Ентропія є екстенсивною властивістю системи, тому, якщо масу системи збільшити в n разів при даній температурі, елементарна кількість теплоти, підведена до системи, теж збільшиться в n разів.

Таким чином, ентропія речовини залежить від її природи і маси, а також від температури. У розрахунках використовують абсолютну стандартну ентропію S^0_{298} .

Стандартною ентропією речовини S^0_{298} називають абсолютну величину ентропії одного молю даної речовини в стандартних умовах ($P^0 = 101325 \text{ Па}$, $T = 298 \text{ К}$).

Підставляючи значення δq з виразу (2.64) у (2.8), одержимо рівняння

$$TdS \geq dU + PdV; \quad TdS \geq dU + \delta W, \quad (2.69)$$

яке поєднує математично перший і другий закони термодинаміки і є фундаментальним рівнянням термодинаміки. З нього випливає, що ентропія S є функцією внутрішньої енергії U та об'єму V .

З рівняння (2.69) знайдемо δW

$$\delta W \leq TdS - dU \quad (2.70)$$

Вираз (2.70) показує, що робота процесу буде максимальною, якщо процес є оборотним. Відношення $W/W_{\text{макс}}$ може бути мірою необоротності процесу.

Тепер з рівняння (2.69) виразимо dU

$$dU \leq TdS - PdV \quad (2.71)$$

Співвідношення (2.71) демонструє, що внутрішня енергія залежить від ентропії та об'єму.

Запишемо рівняння ентальпії та візьмемо від нього повний диференціал:

$$H = U + PV \quad (2.4)$$

$$dH = dU + PdV + VdP. \quad (2.72)$$

Замість dU підставимо його вираз з (2.71) і одержимо

$$dH \leq TdS + VdP \quad (2.73)$$

Це співвідношення вказує на те, що ентальпія залежить від ентропії та тиску. Вирази (2.70, 2.71 та 2.73) називають об'єднаними рівняннями першого та другого законів термодинаміки.

2.13. Залежність ентропії від температури

Якщо в рівнянні (2.64) для оборотного процесу замінити значення δq на $C_p dT$ відповідно до рівняння (2.20), то одержимо

$$dS = \frac{C_p dT}{T}. \quad (2.74)$$

Інтегрування цього виразу від абсолютного нуля до температури T приводить до виразів

$$\int_0^T dS = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}; \quad S_T = S_0 + \int_0^T \frac{C_p dT}{T}, \quad (2.75)$$

де S_0, S_T – ентропія речовини при абсолютному нулі і температурі T відповідно.

Визначаючи ентропії речовини при різних температурах, Нернст (1906) прийшов до висновку, що зміна ентропії багатьох процесів при температурах, близьких до абсолютного нуля, зневажливо мало. Пізніше Планк (1912), Лью-

ис і Рендал (1923) висунули постулат про те, що при абсолютному нулі температур ентропія S_0 чистої кристалічної речовини без дефектів у кристалічних ґратках дорівнює нулю. Цей постулат Планка настільки важливий, що одержав назву третього закону термодинаміки. Ентропію, знайдену відносно $S_0 = 0$, називають абсолютною ентропією. Вона, природно, завжди позитивна.

Розраховують мольну ентропію речовини при незмінному агрегатному стані і довільній температурі з урахуванням залежності теплоємності від температури за рівнянням

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p dT}{T} \quad (2.76)$$

або

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}. \quad (2.77)$$

2.14. Зміна ентропії в деяких процесах

Зміна ентропії як функції стану не залежить від того, відбувається процес оборотним чи необоротним шляхом. Це положення дає можливість обчислити зміну ентропії при будь-якому реальному процесі.

Зміна ентропії при фазових перетвореннях. До фазових перетворень відносять процеси плавлення, кристалізації, випаровування, конденсації і т.п. Такі процеси протікають при постійному тиску і постійній температурі. Зміну ентропії (ΔS) у цих процесах можна обчислити за рівнянням

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T}, \quad (2.78)$$

де $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ і T – мольна теплота і температура фазового перетворення. Оскільки теплоти плавлення, випаровування, сублімації є величинами позитивними, то з наведеної формули добре видно, що в названих процесах ентропія зростає.

Зміна ентропії в хімічних реакціях. При протіканні хімічної реакції зміну ентропії розраховують з використанням значень стандартних ентропій її учасників:

$$\Delta S^0_{298} = \sum n_i S^0_{298 \text{кін}} - \sum n_i S^0_{298 \text{поч}}, \quad (2.79)$$

де $\sum n_i S^0_{298 \text{кін}}$ та $\sum n_i S^0_{298 \text{поч}}$ – сума стандартних ентропій кінцевих і початкових речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

Так, для реакції $aA + bB \rightarrow cC + dD$ можна записати

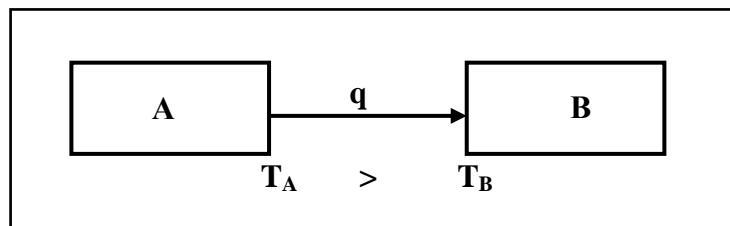
$$\Delta S^0_{298} = (cS^0_{298(C)} + dS^0_{298(D)}) - (aS^0_{298(A)} + bS^0_{298(B)}). \quad (2.80)$$

2.15. Ентропія як критерій можливості, напрямку і межі протікання процесів в ізольованій системі

Ізольована система не має теплообміну з навколишнім середовищем, $q=0$, тому внутрішня енергія й об'єм є сталими. Тоді відповідно до (2.67)

$$(dS)_{U,V} \geq 0, \quad (\Delta S)_{U,V} \geq 0 \quad (2.81)$$

Для ілюстрації цього положення розглянемо ізольовану систему, що складається з двох тіл А та В, так що $T_A > T_B$.



Малюнок 2.5. Самодовільний процес в ізольованій системі

Нехай від тіла А до тіла В перейде така кількість теплоти q , яка практично не змінить температур цих тіл. Тоді $\Delta S_A = -\frac{q}{T_A}$; а $\Delta S_B = \frac{q}{T_B}$. (2.82)

Зміна ентропії системи в результаті такого процесу дорівнює

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B \quad (2.83)$$

$$\Delta S = \frac{q}{T_B} - \frac{q}{T_A} = \frac{q(T_A - T_B)}{T_A T_B} > 0 \quad (2.84)$$

Цей висновок співпадає з формулою (2.81).

Звідси випливає, що в ізольованій системі без надходження енергії ззовні протікають тільки такі самодовільні процеси, у яких ентропія зростає, тобто

необоротні процеси. Рівняння (2.81) встановлюють напрямок самодовільного процесу в ізольованій системі.

Цілком очевидно, що процес протікає доти, поки в системі не наступить рівновага, що характеризується максимальним сталим значенням ентропії. Таким чином, необхідною і достатньою умовою рівноваги в ізольованій системі є максимум ентропії, що з математичної точки зору може бути виражено як рівність нулю першої похідної та негативне значення другої похідної по часу:

$dS = 0$; $d^2S < 0$ – це термодинамічна умова рівноваги, тобто межа протікання самодовільного процесу в ізольованій системі.

2.16 Ентропія як міра неупорядкованості в системі. Статистичний характер другого закону термодинаміки

На прикладах фазових перетворень було показано, що знак величини ΔS у рівнянні (2.78) визначається знаком теплоти фазового перетворення. Якщо $\Delta H > 0$, то і $\Delta S > 0$. Збільшення ентропії в процесах плавлення, випаровування та сублімації зв'язане з посиленням хаотичного руху молекул. Отже, зростання ентропії зв'язано зі збільшенням неупорядкованості в системі. Чим більше хаос, тим більше ентропія.

Припустимо, що в одній половині посудини, що має перегородку, знаходиться газ. Якщо перегородку забрати, то газ займе весь об'єм посудини в результаті хаотичного руху його молекул. Новий стан газу в порівнянні з первісним менш упорядкований, тому ентропія газу буде більше. Імовірність того, що через деякий час молекули газу самодовільно зберуться в одній половині посудини, дорівнює нулю. Отже, самодовільне розширення газу більш ймовірно в порівнянні з самодовільним стисканням газу. Кількісний зв'язок між ентропією S і термодинамічною імовірністю W_i перебування системи в даному стані виражають за допомогою рівняння Больцмана

$$S = k \ln W_i, \quad (2.85)$$

де k — константа Больцмана.

З рівняння (2.85) випливає, що чим більше ентропія системи, тим більше імовірність перебування її в даному стані. Природна тенденція самодовільної зміни стану системи спрямована до стану з більш високою ентропією. Збільшення ентропії в самодовільних процесах вказує найбільш ймовірні шляхи їхнього здійснення в ізольованій системі. Тому другий закон термодинаміки можна розглядати як закон імовірності, застосований до систем, що складаються з великого числа частинок. У цьому полягає статистичний характер другого закону термодинаміки. Тільки при великому числі частинок найбільш ймовірний напрямок процесу стає неминучим, у той час як у системах з малого числа частинок можливі і менш ймовірні процеси за рахунок флуктуації.

Застосовність другого закону тільки до систем з великим числом часток не означає, що його можна поширювати на Всесвіт. Другий закон термодинаміки можна застосовувати лише до ізольованих систем обмежених об'ємів.

2.17. Термодинамічні потенціали

Ентропія є функцією, що визначає можливість здійснення самодовільного процесу в ізольованій системі. Більшість реальних систем не є ізольованими, тому для них не можна застосовувати ентропійний критерій спрямованості процесу. Для закритих систем аналогічними функціями є термодинамічні потенціали: енергія Гельмгольца **A** (ізохорно-ізотермічний потенціал) і енергія Гіббса **G** (ізобарно-ізотермічний потенціал). В фізичній хімії енергія Гіббса має більш широке застосування, ніж енергія Гельмгольца, тому що хімічні процеси протікають частіше при постійному тиску, а не при постійному об'ємі.

Енергія Гельмгольца й енергія Гіббса виражаються рівняннями

$$\mathbf{A} = \mathbf{U} - \mathbf{TS}, \quad (2.86)$$

$$\mathbf{G} = \mathbf{H} - \mathbf{TS}. \quad (2.87)$$

Щоб зрозуміти фізичний зміст енергії Гельмгольца, інтегрують при постійних об'ємі і температурі рівняння (2.70) для оборотного процесу

$$\delta W_v = \mathbf{T}d\mathbf{S} - d\mathbf{U} \quad (2.70)$$

Тут позначення δW_V позначає елементарну максимальну роботу ізохорного процесу. Після інтегрування одержимо

$$\begin{aligned} W_V &= T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) = TS_2 - TS_1 + U_1 - U_2 = \\ &= (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2). \end{aligned} \quad (2.88)$$

Позначимо $U - TS$ як A , тоді

$$W_V = A_1 - A_2 = -\Delta A \quad (2.89)$$

Як видно, енергія Гельмгольца A характеризує працездатність системи, тобто визначає ту частину внутрішньої енергії, що у ізохорно-ізотермічному процесі (при $V = \text{const}$ і $T = \text{const}$) перетворюється в роботу.

Енергія Гельмгольца A є функцією стану системи, її зміна не залежить від путі процесу, її абсолютне значення невідоме і тому завжди йдеться про зміну енергії Гельмгольца

$$dA = dU - TdS \quad \text{диференційна форма,} \quad (2.90)$$

$$A = U - TS \quad \text{інтегральна форма.} \quad (2.86)$$

Візьмемо повний диференціал рівняння (2.86):

$$dA = dU - TdS - SdT. \quad (2.91)$$

Підставимо значення dU з (2.71) і одержимо

$$dA \leq -PdV - SdT. \quad (2.92)$$

Співвідношення (2.92) вказує на те, що енергія Гельмгольца залежить від об'єму та температури. В ізохорно-ізотермічних умовах (при $V = \text{const}$ і $T = \text{const}$) $dV = 0$ і $dT = 0$ і тоді

$$dA \leq 0. \quad (2.93)$$

Це означає, що в ізохорно-ізотермічних умовах можливі лише такі самодовільні процеси, які зменшують енергію Гельмгольца ($\Delta A < 0$). Межею перебігу такого процесу є мінімальне значення енергії Гельмгольца, що з математичної точки зору може бути виражено як рівність нулю першої похідної та негативне значення другої похідної по часу:

$$dA = 0; \quad d^2A > 0. \quad (2.94)$$

Для ізобарно-ізотермічних умов аналогічні міркування приводять до співвідношення

$$W_P = TS - H, \text{ або } \Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2.95)$$

Де W_P – максимальна корисна робота, ΔG – зміна енергії Гіббса в результаті процесу. Як видно, енергія Гіббса G характеризує працездатність системи, тобто визначає ту частину ентальпії, що у ізобарно-ізотермічному процесі (при $P = \text{const}$ і $T = \text{const}$) перетворюється в роботу.

Енергія Гіббса G є функцією стану системи, її зміна не залежить від путі процесу, її абсолютне значення невідоме і тому завжди йдеться про зміну енергії Гіббса

$$dG = dH - TdS \text{ диференційна форма,} \quad (2.96)$$

$$G = H - TS \text{ інтегральна форма.} \quad (2.87)$$

Візьмемо повний диференціал рівняння (2.87):

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (2.97)$$

Підставимо значення dH з (2.73) і одержимо

$$dG \leq VdP - SdT \quad (2.98)$$

Співвідношення (2.98) вказує на те, що енергія Гіббса залежить від тиску та температури. В ізобарно-ізотермічних умовах (при $P = \text{const}$ і $T = \text{const}$) $dP = 0$ і $dT = 0$ і тоді

$$dG \leq 0 \quad (2.99)$$

Це означає, що в ізобарно-ізотермічних умовах можливі лише такі самодовільні процеси, які зменшують енергію Гіббса ($\Delta G < 0$). Межею перебігу такого процесу є мінімальне значення енергії Гіббса, що з математичної точки зору може бути виражено як рівність нулю першої похідної та негативне значення другої похідної по часу:

$$dG = 0; \quad d^2G > 0. \quad (2.100)$$

Енергію Гіббса можна виразити через енергію Гельмгольца. Для цього у вираз (2.87) підставляють значення ентальпії з (2.4). Одержують

$$G = U + PV - TS = A + PV. \quad (2.101)$$

Обидва розглянутих термодинамічних потенціали є функціями стану, залежать від природи речовин – учасників реакції, їхньої кількості і температури. Крім того, енергія Гіббса залежить від тиску, а енергія Гельмгольца – від

об'єму системи. Абсолютні значення термодинамічних потенціалів невідомі, а для розрахунків використовують звичайно зміни мольних потенціалів (ΔA і ΔG , кДж/моль). В довідниках наведені значення цих термодинамічних функцій речовин в стандартних умовах.

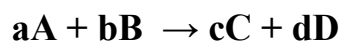
Стандартною енергією Гіббса (Гельмгольца) утворення речовини зветься зміна енергії Гіббса (Гельмгольца) в реакції утворення 1 молю складної речовини з простих речовин в стандартних умовах ($P^0 = 101325 \text{ Па}$, $T = 298 \text{ К}$).

$$\Delta G^0_{298}, \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta A^0_{298}, \text{ кДж/моль}.$$

Для простих речовин в найбільш стабільному стані в стандартних умовах стандартна енергія Гіббса дорівнює нулю.

Найчастіше в фізичній хімії розраховують стандартну енергію Гіббса реакції. Зважаючи на те, що ΔG є функцією стану системи, для реакції



можна записати

$$\Delta G^0_{298} = \sum n_i \Delta G^0_{298(\text{кінци})} - \sum n_i \Delta G^0_{298(\text{поч})}, \quad (2.102)$$

$$\Delta G^0_{298} = (c\Delta G^0_{298(C)} + d\Delta G^0_{298(D)}) - (a\Delta G^0_{298(A)} + b\Delta G^0_{298(B)}). \quad (2.103)$$

2.18. Характеристичні функції. Теплова теорема Нернста.

Третій закон термодинаміки

Характеристичними функціями називають такі функції стану системи, с допомогою яких або с допомогою похідних від яких можна в явному вигляді виразити термодинамічні властивості системи. До числа характеристичних функцій відносяться внутрішня енергія U , ентальпія H , ентропія S , енергія Гельмгольца A та енергія Гіббса G .

Запишемо об'єднане рівняння першого та другого законів термодинаміки для оборотного процесу, і побачимо що внутрішня енергія залежить від ентропії та об'єму:

$$dU = TdS - PdV. \quad (2.71)$$

Тобто $U = f(S, V)$.

Отже повний диференціал внутрішньої енергії буде мати вигляд:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV. \quad (2.104)$$

З порівняння цих двох виразів добре видно, що

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P. \quad (2.105)$$

Аналогічно, якщо виходити з рівняння (2.73), одержимо:

$$dH = TdS + VdP, \quad (2.73)$$

тобто $H = f(S, P)$.

Отже повний диференціал ентальпії буде мати вигляд:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP, \quad (2.106)$$

$$\text{і тоді} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T, \quad \text{а} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V. \quad (2.107)$$

Для енергії Гельмгольца оборотного процесу відомо

$$dA = -PdV - SdT, \quad (2.92)$$

тобто $A = f(V, T)$.

Отже повний диференціал енергії Гельмгольца буде мати вигляд:

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V dT, \quad (2.108)$$

$$\text{і тоді} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -P, \quad \text{а} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S. \quad (2.109)$$

Для енергії Гіббса оборотного процесу

$$dG = VdP - SdT, \quad (2.98)$$

тобто $G = f(P, T)$.

Отже повний диференціал енергії Гіббса буде мати вигляд:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT, \quad (2.110)$$

$$\text{тоді} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V, \quad \text{а} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S. \quad (2.111)$$

Підставимо в рівняння $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$ значення ентропії з (2.109) і одержимо:

$$\Delta A = \Delta U + T \left(\frac{\partial(\Delta U)}{\partial T} \right)_V, \quad (2.112)$$

Підставимо в рівняння $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ значення ентропії з (2.111) і одержимо:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P. \quad (2.113)$$

Рівняння (2.117 – 2.118) називають рівняннями Гіббса – Гельмгольца, вони вказують, як залежать енергія Гіббса та енергія Гельмгольца процесу від температури.

З наведених співвідношень (2.105 – 2.111) добре видно, що зміна будь-якої з термодинамічних функції призводить до зміни всіх останніх функцій, причому часткові похідні цих функцій виражають такі властивості системи, як температура, об'єм, тиск, ентропія.

Придивимось уважніше до рівнянь (2.90) та (2.96)

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \quad \text{та} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

З цих рівнянь добре видно, що при температурі $T = 0$,

$$\Delta A_0 = \Delta U_0 \quad \text{та} \quad \Delta G_0 = \Delta H_0. \quad (2.114)$$

При $T = 0$ можна вважати, що $\Delta H_0 = \Delta U_0$, тоді

$$\Delta A_0 = \Delta U_0 = \Delta G_0 = \Delta H_0. \quad (2.115)$$

Це є виразом теплової теореми Нернста:

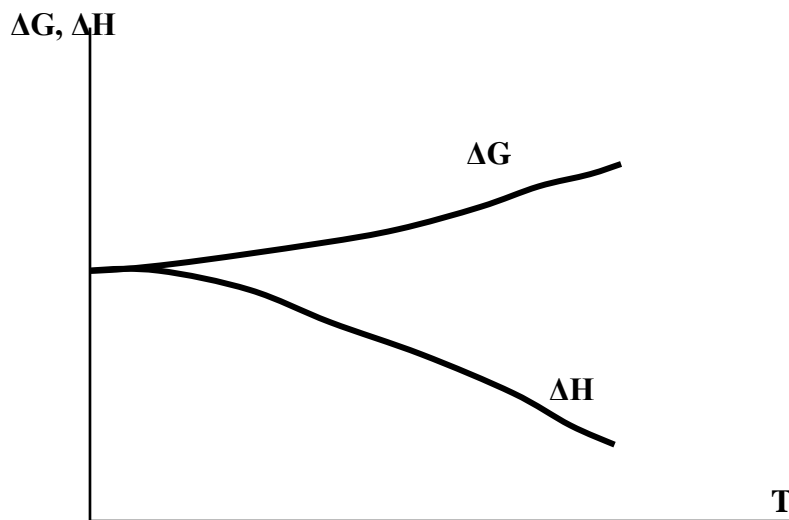
при наближенні до температури абсолютного нуля значення ΔH та ΔG взаємно наближаються, причому спільна дотична до кривих

залежності ΔH та ΔG від температури є паралельною до вісі температур.

Математично це положення можна виразити таким чином

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right)_P = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P = 0 . \quad (2.116)$$

Графічно теплова теорема ілюструється малюнком 2.6.



Малюнок 2.6. Температурна залежність ентальпії та енергії Гіббса реакції в області низьких температур

З вищесказаного постають такі наслідки:

- при наближенні до температури абсолютного нуля величини теплоємностей всіх тіл наближаються до нуля;
- неможливо досягти температури абсолютного нуля;
- при абсолютному нулю температур ентропія ідеального кристала в чистому стані дорівнює нулю.

Всі вищенаведені формулювання є формулюваннями так званого третього закону термодинаміки.

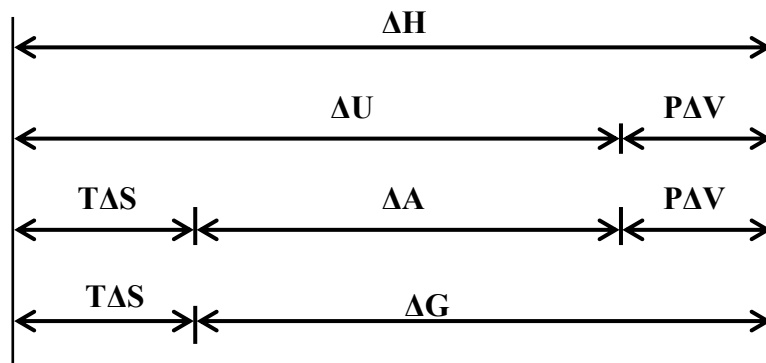
Знаючи взаємозв'язок між внутрішньою енергією, ентальпією, енергією Гельмгольца та енергією Гіббса:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (2.5)$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \quad (2.90)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.96)$$

Можна графічно відобразити співвідношення між цими функціями (малюнок 2.7).



Малюнок 2.7 Співвідношення між характеристичними функціями

2.19. Хімічний потенціал. Критерії можливості протікання самодовільних хімічних реакцій у відкритих системах

З попереднього відомі критерії напрямку та межі перебігу самодовільних процесів

– в ізольованій системі: напрямок: $dS > 0$;

$$\text{межа: } dS = 0; d^2S < 0; \quad (2.81)$$

– в замкненій системі: : напрямок: $dG < 0$ або $dA < 0$;

$$\text{межа: } dG = 0, d^2G > 0 \quad dA = 0, d^2A > 0 \quad (2.99, 2.100)$$

При протіканні хімічних реакцій у відкритих системах склад і маса кожного компонента змінюються, що впливає на енергетичний стан кожного учасника і всієї системи в цілому. Тому термодинамічні потенціали (A і G) для відкритих систем залежать не тільки від зовнішніх параметрів, але і від кількості кожного учасника, тобто

$$A = f(T, V, n_1; n_2; n_3; \dots; n_i), \quad (2.117)$$

$$G = f(T, P, n_1; n_2; n_3; \dots; n_i), \quad (2.118)$$

де $n_1; n_2; \dots; n_i$ – число молів кожного учасника реакції.

Нехай при деяких сталих значеннях тиску, температури та кількості (числа молів) всіх учасників реакції, окрім i -того компоненту кількість i -того компоненту змінюються на dn_i . Це призводить до зміни енергії Гіббса на

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_1, n_2, \dots, \neq n_i} \quad (2.119)$$

Величину μ_i , яка є частинною похідною термодинамічного потенціалу всієї системи при зміні вмісту i -го учасника на один моль і при умові сталості вмісту всіх інших учасників і зовнішніх параметрів, називають парціальним молярним потенціалом даного i -го учасника реакції або хімічним потенціалом. Хімічний потенціал може бути виражений через будь-яку характеристичну функцію – U , H , A , G :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_1, n_2, \dots, \neq n_i} ; \quad (2.120)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_1, n_2, \dots, \neq n_i} ; \quad (2.121)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_1, n_2, \dots, \neq n_i} . \quad (2.122)$$

Індекси P , V , S , T , n_i означають сталість тиску, об'єму, температури, ентропії і числа молів всіх учасників, крім одного.

Щоб зрозуміти фізичний зміст хімічного потенціалу μ_i варто розглядати кожен вид енергії як добуток двох величин: 1) фактора інтенсивності (інтенсивної властивості) і 2) фактори ємності (екстенсивної властивості). Так, механічна енергія визначається величиною $\mathbf{F}d\mathbf{l}$, тобто добутком сили на збільшення шляху; «об'ємна» енергія $\mathbf{P}d\mathbf{V}$ – добутком тиску на зміну об'єму. Аналогічно цьому хімічна енергія $\boldsymbol{\mu}dn$ визначається добутком хімічного потенціалу на зміну кількості речовини. Таким чином, $\boldsymbol{\mu}$ є чинником інтенсивності хімічної енергії. Коли дві системи з різними потенціалами вступають у взаємодію, відбувається вирівнювання потенціалів за рахунок зміни фактора ємності (кількості речовин), тобто хімічний потенціал служить рушійною силою при переході маси з однієї частини системи в іншу, що приводить до встановлення рівнова-

ги. Відповідно до рівнянь (2.92) та (2.98), повні диференціали термодинамічних потенціалів для відкритих систем набувають виду

$$dA \leq -PdV - SdT + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (2.123)$$

$$dG \leq VdP - SdT + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (2.124)$$

Для хімічних реакцій, що протікають при $V = \text{const}$ і $T = \text{const}$ чи $P = \text{const}$ і $T = \text{const}$. рівняння (2.123) і (2.124) спрощуються:

$$dA \leq \sum_1^i \mu_i dn_i, \quad (2.125)$$

$$dG \leq \sum_1^i \mu_i dn_i. \quad (2.126)$$

Зміну числа молей учасника реакції dn_i , можна виразити через його стехіометричний коефіцієнт і ступінь протікання реакції ξ , тобто

$$dn_i = n_i d\xi_i \quad (2.127)$$

$$\text{звідси} \quad dA \leq \sum_1^i \mu_i n_i d\xi_i ; \quad dG \leq \sum_1^i \mu_i n_i d\xi_i . \quad (2.128)$$

Якщо реакція самодовільно відбувається в прямому напрямку, то, аналогічно (2.93) і (2.99),

$$\sum_1^i \mu_i n_i d\xi_i < 0 \quad (2.129)$$

Оскільки величина $d\xi$ у даному випадку не може бути менше нуля чи дорівнювати нулю, то можливість і межа протікання реакцій визначаються співвідношенням

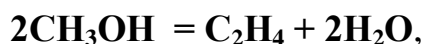
$$\sum_1^i \mu_i n_i < 0. \quad (2.130)$$

При протіканні хімічної реакції концентрація одних речовин зменшується, концентрація інших – росте, тому загальну суму $\sum_1^i \mu_i n_i$ варто представля-

ти як різницю відповідних величин для продуктів реакції і вихідних речовин, тобто

$$\Delta G = \sum_1^i \mu_i n_i = \sum_1^i (n_i \mu_i)_{\text{кінц}} - \sum_1^i (n_i \mu_i)_{\text{поч.}} \quad (2.131)$$

Наприклад, для реакції



що протікає в газовій фазі при $P = \text{const}$ і $T = \text{const}$

$$\Delta G = 2\mu_{\text{H}_2\text{O}} + \mu_{\text{C}_2\text{H}_4} - 2\mu_{\text{CH}_3\text{OH}}. \quad (2.132)$$

Дана реакція йде самодовільно, якщо $\Delta G < 0$.

2.20. Хімічний потенціал ідеального і реального газу.

Фугитивність і активність

Вираз (2.131) показує, що хімічний потенціал характеризує енергетичний стан речовини в багатокомпонентній системі на відміну від термодинамічних потенціалів (A та G), що характеризують енергетичний стан індивідуальної речовини. Величина хімічного потенціалу залежить від природи речовини, тиску, температури і концентрації. Для індивідуальних речовин поняття мольного термодинамічного і хімічного потенціалів ідентичні, тобто $\mu_i = G_i$ і $d\mu_i = dG_i$. Вираз для хімічного потенціалу ідеального газу в індивідуальному стані можна одержати з рівняння (2.98), що при $T = \text{const}$ перетворюється в

$$dG \leq VdP. \quad (2.133)$$

Відповідно до рівняння Менделєєва -Клапейрона, $V = RT/P$, тому

$$dG = d\mu_i = RTdP_i / P_i. \quad (2.134)$$

Інтегрування при постійній температурі приводить до виразу

$$\mu_i = RT \ln P_i + \text{const} \quad (2.135)$$

Величина const (постійна інтегрування) залежить від вибору стандартного стану. Загальноприйнято вважати стандартним станом такий стан, при якому $P^0 = 101325 \text{ Па}$, тоді $\text{const} = \mu_i^0$, а

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i \quad (2.136)$$

де P_i – тиск індивідуального газу; μ_i^0 – стандартний хімічний потенціал.

Вираз для хімічного потенціалу реального газу в індивідуальному стані

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i \quad (2.137)$$

включає фугитивність f_i замість тиску. Фугитивність являє собою тиск реального газу, що при підстановці в рівняння для ідеального газу робить це рівняння придатним для опису поведінки реальних газів. Фугитивність має розмірність тиску і при даній температурі пропорційна тиску:

$$f = \gamma P \quad (2.138)$$

Коефіцієнт пропорційності γ називають коефіцієнтом фугитивності. При $P \rightarrow 0$ $\gamma \rightarrow 1$. Стосовно до розчинів частіше застосовують замість фугитивності активність a_i , що зв'язана з концентрацією співвідношенням

$$a = \gamma C, \quad (2.139)$$

де γ – коефіцієнт активності.

У цьому випадку вираз для хімічного потенціалу реального розчину має вигляд

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (2.140)$$

де μ_i^0 – стандартний хімічний потенціал для $a = 1$ моль/літр. Коефіцієнт активності дозволяє враховувати відхилення властивостей реального розчину від властивостей цього розчину в ідеальному стані.

Хімічний потенціал характеризує здатність даного компонента і до виходу з даної фази шляхом випаровування, дифузії, виділення осаду, хімічної взаємодії, тощо. Компонент переходить з фази I до фази II, якщо

$$\mu_{i(I)} > \mu_{i(II)}, \quad (2.141)$$

тобто самодовільний процес у відкритій системі призводить до зрівняння величини хімічного потенціалу в усіх частинах системи.

3. РІВНОВАГА

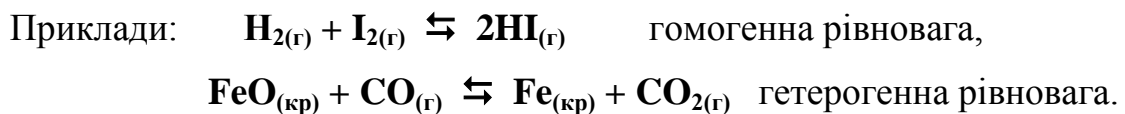
Рівновагою зветься такий стан макроскопічної фізичної системи, в який вона приходить самодовільно, якщо перебуває в незмінних зовнішніх умовах або є ізольованою.

Ознакою рівноваги є незмінність в часі всіх параметрів системи. Рівновага є найбільш стабільним станом системи, до якого система приходить самодовільно. Цей стан є динамічним, тобто він є результатом дії протилежно направлених процесів, наприклад: випаровування – конденсація; пряма та зворотна реакції тощо.

Розрізняють рівноваги фазові та хімічні. Фазовою рівновагою зветься рівновага в гетерогенній системі, в якій не відбувається хімічної взаємодії між компонентами, а мають місце лише фазові перетворення, тобто процеси переходу компонентів з однієї фази до іншої.



Хімічною рівновагою зветься рівновага, яка встановлюється внаслідок рівностей швидкостей двох протилежно спрямованих реакцій.



3.1 Фазові рівноваги

Речовини, що входять у термодинамічну систему, можуть знаходитися в різних агрегатних станах: газоподібному, рідкому і твердому, тобто утворити одну чи кілька фаз. Систему, що складається з декількох фаз, називають гетерогенною, а рівновагу, що встановлюється в такій системі, – гетерогенною чи фазовою.

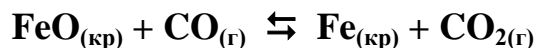
3.1.1 Основні поняття

Фазою зветься сукупність тотожних за хімічним складом, фізичними та термодинамічними властивостями частин системи, відокремлених від інших частин системи поверхнею розподілу. Кожна фаза гомогенна, але не безперервна, тобто може складатися з окремих кристалів.

Система може складатися з одного чи кількох компонентів.

Компонентом називають складову частину системи, що являє собою індивідуальну хімічну речовину, яка може бути виділена з системи і існувати самостійно.

Приклад: в оборотній реакції



є 4 компоненти: FeO, CO, CO₂ та Fe. Все це індивідуальні речовини, які можуть існувати самостійно. В розчині NaCl окрім води існують іони Na⁺ та Cl⁻, але в цій системі не 3, а лише 2 компоненти: іони не можуть існувати самостійно.

Числом незалежних компонентів **K** називають найменше число індивідуальних хімічних речовин, необхідне для утворення усіх фаз термодинамічної системи. Число незалежних компонентів дорівнює загальному числу компонентів системи (**K_T**) мінус число хімічних взаємодій у системі.

$$K = K_T - x \quad (3.1)$$

Так, для системи $\text{FeO}_{(\text{кр})} + \text{CO}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{кр})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ маємо 3 незалежні компоненти:

$$K = K_T - x = 4 - 1 = 3.$$

Надалі під виразом “число компонентів” будемо мати на увазі число незалежних компонентів.

Стан системи характеризують числом ступенів свободи (варіантністю).

Число ступенів свободи – це число термодинамічних параметрів, які можна довільно змінювати (незалежно один від іншого) без зміни числа фаз у системі.

До таких параметрів відносяться зовнішні фактори (температура, тиск та інші) і внутрішні (концентрація компонентів). Наприклад, при сталому тиску насичений розчин солі має один ступінь свободи. Кожній довільно обраній температурі відповідає строго визначена концентрація насиченого розчину.

3.1.2 Правило фаз Гіббса

При зміні зовнішніх параметрів (P , T) рівновага в системі порушується; при цьому змінюються концентрації компонентів чи зникають старі і з'являються нові фази. Зміни в системі відбуваються до встановлення нової рівноваги. Розрахунок числа ступенів свободи в системі в залежності від числа компонентів і від зміни зовнішніх параметрів роблять за допомогою правила фаз Гіббса (1876).

Розглянемо систему, що складається з K компонентів, Φ фаз, причому кожний з компонентів присутній в усіх фазах. Система знаходиться в рівновазі і на її стан впливають два зовнішні параметри – тиск та температура. Знайдемо число ступенів свободи даної системи як різницю між загальною кількістю параметрів Π та числом рівноваг x :

$$C = \Pi - x. \quad (3.2)$$

Підрахуємо кількість внутрішніх параметрів. Для кожної фази треба вказати концентрації $(K - 1)$ компонентів, всього для системи – $(K - 1)\Phi$ концентрацій. Додамо ще 2 зовнішні параметра (P та T), тоді:

$$\Pi = (K - 1)\Phi + 2. \quad (3.3)$$

Підрахуємо кількість рівноваг. Для кожного компоненту існує $(\Phi - 1)$ рівноваг, отже для K компонентів загальна кількість рівноваг складатиме

$$x = (\Phi - 1)K. \quad (3.4)$$

Тоді $C = \Pi - x = (K - 1)\Phi + 2 - (\Phi - 1)K = K - \Phi + 2,$

або $C + \Phi = K + 2. \quad (3.5)$

В загальному випадку може бути n зовнішніх факторів і рівняння приймає вигляд

$$C + \Phi = K + n. \quad (3.6)$$

Це співвідношення є аналітичним виразом правила Гіббса:

Сума числа ступенів свободи і числа фаз рівноважної системи дорівнює сумі числа компонентів і числа зовнішніх факторів (параметрів).

З цього правила добре видно, що система має максимальне число ступенів свободи, якщо вона гомогенна ($\Phi = 1$):

$$C_{\max} = K - \Phi + 2 = K + 1. \quad (3.7)$$

Мінімальне число ступенів свободи $C = 0$, в цьому випадку число фаз є максимальним

$$\Phi_{\max} = K - C + 2 = K + 2, \quad (3.8)$$

Тобто система не має ступенів свободи, якщо число фаз на 2 більше, ніж число компонентів.

Для конденсованих систем (до складу яких не входять газоподібні речовини) тиск практично не впливає на стан системи, $n = 1$ і

$$C + \Phi = K + 1. \quad (3.9)$$

Ще раз зауважимо, що правило фаз Гіббса придатне лише для рівноважних систем..

3.1.3 Класифікація систем

Системи можна класифікувати по кільком ознакам:

1) по числу компонентів системи поділяються на б

- однокомпонентні,
- двохкомпонентні,
- трьохкомпонентні,
- багатоконпонентні;

2) по числу фаз системи поділяються на:

- однофазні,
- двохфазні,
- трьохфазні,
- чотирьохфазні.

3) по числу ступенів свободи системи поділяються на:

- інваріантні ($C = 0$),
- моноваріантні ($C = 1$),
- двоваріантні ($C = 2$),

- полі варіантні ($C > 2$).

Правило фаз Гіббса широко застосовується для аналізу фазового стану системи.

3.1.4 Застосування правила фаз Гіббса до однокомпонентних систем.

Загальний принцип побудови діаграм

Для однокомпонентних систем правило фаз (3.6) приймає вигляд

$$C = K - \Phi + 2 = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi. \quad (3.10)$$

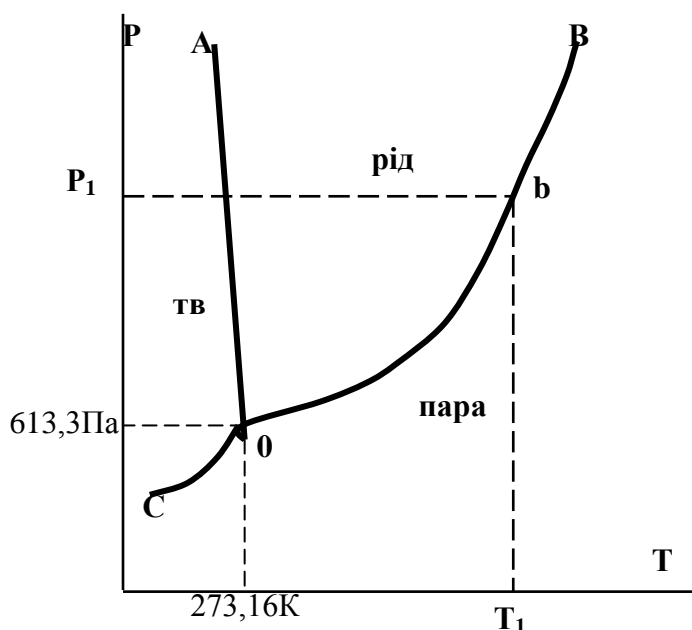
Якщо мінімальне число ступенів свободи (C_{\min}) дорівнює нулю (система інваріантна), то, згідно з (3.6), число фаз $\Phi = 3$. У рівноважній однокомпонентній системі можуть співіснувати максимально три фази (т, р, г). Максимальне число ступенів свободи (C_{\max}) система має при мінімальному числу фаз, що не може бути менше одиниці. Отже, $C_{\max} = 1 - 1 + 2 = 2$. Цими ступенями свободи є тиск і температура.

Графічне зображення залежності тиску P від температури T (чи P від складу і T від складу) називають діаграмою стану. Аналіз діаграм стану дозволяє визначити число фаз, межі їхнього існування, характер взаємодії компонентів, наявність знову утворених хімічних сполук і їхній склад. Діаграми дозволяють проводити аналіз без виділення індивідуальних компонентів.

Такий метод фізико-хімічного аналізу багатоконпонентних систем був запропонований Н. С. Курнаковим (1912—1914). В основі аналізу діаграм стану, як показав Н. С. Курнаков, лежать два загальних положення: принцип безперервності і принцип відповідності. Відповідно до принципу безперервності, при безупинній зміні параметрів властивості окремих фаз змінюються також безупинно. Властивості системи в цілому змінюються безупинно доти, поки не зміниться число чи природа фаз, після чого властивості системи змінюються стрибкоподібно. Відповідно до принципу відповідності, на діаграмі стану кожній фазі відповідає частина площини, що називають полем фази. Поле фази зображує область існування фази у визначеному стані (т, р, г). Лінії перетинання площин характеризують рівноважний стан $t \rightleftharpoons p$; $p \rightleftharpoons g$; $t \rightleftharpoons g$. Точка на

діаграмі стану (фігуративна точка) показує значення параметрів, що характеризують даний стан системи.

3.1.5 Діаграма стану води



Малюнок 3.1. Діаграма стану води

На мал. 4.1 приведена діаграма стану води, на якій маються три поля: льоду (т), рідини (р) і пари (п). У межах кожного поля можна довільно змінювати температуру і тиск без зміни числа фаз, тому що при $\Phi = 1$ число ступенів свободи $C = 1 - 1 + 2 = 2$. Криві, ОА, ОВ і ОС характеризують ті значення P і T , при яких у системі маються в рівновазі дві фази. Кожна з кривих показує залежність температури фазового переходу від зовнішнього тиску. Лінія ОА показує залежність температури замерзання води від зовнішнього тиску. Лінія ОВ показує залежність температури кипіння води від зовнішнього тиску. Лінія ОС показує залежність температури сублімації льоду від зовнішнього тиску.

Система, задана точкою на будь-якої кривій, моноваріантна, тобто має один ступінь свободи ($C = 3 - 2 = 1$). Отже, довільно можна змінювати чи тиск, чи температуру. Другий параметр змінюється в залежності від першого. Наприклад, при обраній температурі T_1 (мал. 3.1) рівновага ж \rightleftharpoons п може існувати

тільки при тиску P_1 (точка **b**). Якщо при T_1 довільно змінити тиск, то система з двофазної перейде в однофазну.

Точка **O** на діаграмі відповідає системі, в якій існують три фази (т, р, л). У цьому випадку $C = 1 - 3 + 2 = 0$ (система інваріантна). У такому стані система може знаходитися при $T = 273,16$ К і тиску $P = 613,3$ Па. Точку **O** називають потрійною точкою води. Навіть нескінченно мала зміна одного з параметрів порушує рівновагу і приводить до зникнення однієї чи двох фаз.

3.1.6 Рівняння Клапейрона – Клаузіуса

Великий практичний інтерес представляють однокомпонентні двофазні системи. Такі системи утворюються при плавленні ($t \rightleftharpoons p$), випаровуванні ($p \rightleftharpoons l$), сублімації ($t \rightleftharpoons l$), тобто при фазових переходах (перетвореннях).

Фазові переходи характеризуються залежністю температури фазового перетворення від зовнішнього тиску (чи тиску насиченої пари від температури системи). Рівняння, що характеризує такі залежності, запропоновано Клапейроном (1834) і пізніше модифіковано Р. Клаузіусом (1836).

Розглянемо рівновагу в системі вода \rightleftharpoons пара, тобто процес переходу води в пару і назад: $H_2O_{(p)} \rightleftharpoons H_2O_{(n)}$. Пара, яка знаходиться в рівновазі з конденсованою фазою (твердою або рідкою) зветься насиченою парою. Згідно з (2.98), зміна енергії Гіббса для води в кожній фазі зі зміною температури і тиску виражається рівняннями

$$dG_{H_2O}^p = -S_{H_2O}^p dT + V_{H_2O}^p dP, \quad (3.11)$$

$$dG_{H_2O}^n = -S_{H_2O}^n dT + V_{H_2O}^n dP, \quad (3.12)$$

де $V_{H_2O}^p$ і $V_{H_2O}^n$ – мольні об'єми рідкої та парової фази; $S_{H_2O}^p$ і $S_{H_2O}^n$ – мольні ентропії у відповідних фазах.

$$\text{При рівновазі} \quad dG_{H_2O}^p = dG_{H_2O}^n. \quad (3.13)$$

$$\text{Отже,} \quad -S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{p}} + V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{p}} dP = -S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{n}} + V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{n}} dP, \quad (3.14)$$

$$\text{або} \quad (S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{n}} - S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{p}}) dT = (V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{n}} - V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{p}}) dP, \quad (3.15)$$

$$\text{звідки} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{n}} - S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{p}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{n}} - V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{p}}} = \frac{\Delta S_{\text{ф.п.}}}{\Delta V_{\text{ф.п.}}}. \quad (3.16)$$

Зміна ентропії в ході фазового переходу одного молю речовини позначають $\Delta S_{\text{ф.п.}}$ і виражають через мольну ентальпію фазового переходу $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ і температуру фазового перетворення T (2.78)

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T}.$$

При підстановці $\Delta S_{\text{ф.п.}}$ в (3.16) одержують рівняння Клапейрона – Клаузіуса

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \Delta V_{\text{ф.п.}}}, \quad (3.17)$$

$$\text{або} \quad \frac{dT}{dP} = \frac{T \Delta V_{\text{ф.п.}}}{\Delta H_{\text{ф.п.}}}. \quad (3.18)$$

Це рівняння придатне до усіх фазових переходів однокомпонентних двохфазних систем, що знаходяться в стані рівноваги. Похідна dP/dT (залежність тиску насиченої пари від температури) для процесів випаровування і сублімації показує, як змінюється тиск насиченої пари при зміні температури на одиницю. Величина dT/dP (залежність температури фазового перетворення від тиску) для процесів плавлення, кристалізації і поліморфних перетворень показує, як змінюється температура фазового перетворення при зміні тиску на одиницю.

По рівняннях (3.17) та (3.18) найчастіше приходиться знаходити температуру фазових перетворень при різних тисках, тому що це має важливе практичне значення.

3.1.7 Застосування рівняння Клапейрона – Клаузіуса для процесу плавлення

У рівнянні (3.18) для процесу плавлення

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_p - V_n)}{\Delta H_{ф.п.}}$$

$\Delta H_{ф.п.}$ і $T > 0$. Отже, знак dP/dT при процесах плавлення визначається знаком $\Delta V_{ф.п.} = V_p - V_n$. Для більшості речовин $V_p > V_n$, тобто $\Delta V_{ф.п.} > 0$ і $dT/dP > 0$. Це означає, що температура плавлення збільшується з підвищенням тиску, але в незначній мірі (мольний об'єм рідкої і твердої фази мало відрізняються). Але існують рідкісні винятки (вода, чавун, вісмут), для яких $V_p < V_n$, тому температура плавлення для них зменшується з ростом тиску. Як видно, знак і величина похідної dT/dP визначають нахил і крутість залежностей $P=f(T)$ на малюнку типу (3.1).

3.1.8 Застосування рівняння Клапейрона – Клаузіуса для процесу випаровування

Виразимо з рівняння Клапейрона – Клаузіуса теплоту випаровування:

$$\Delta H_{вип} = T(V_n - V_p) \frac{dP}{dT} \quad (3.19)$$

Для розрахунків похідної dP/dT по рівнянню (3.18) необхідно знати мольні об'єми речовин. У зв'язку з цим Клаузіус видозмінив рівняння (3.19) для процесів випаровування, конденсації і сублімації. Він припустив, що:

- а) пара підкоряється закону ідеальних газів;
- б) мольними об'ємами рідин і твердих речовин можна знехтувати, тому що вони дуже малі в порівнянні з мольним об'ємом пари. Тоді $V_p \approx V_n$.
- в) $\Delta H_{ф.п.}$ не залежить від температури.

Виразивши об'єм пари за допомогою рівняння Менделєєва – Клапейрона $V_n = RT/P$ і підставивши значення V_n у (3.19), Клаузіус одержав рівняння

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \Delta H_{вип}}{RT^2}, \quad (3.20)$$

$$\text{або після розподілу змінних} \quad \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (3.21)$$

Це рівняння відоме за назвою рівняння Клапейрона – Клаузиуса. Воно приблизно описує процеси фазових перетворень, у яких одною з рівноважних фаз є пара. Величина ΔH є відповідно мольною теплотою випаровування, чи сублімації, чи конденсації. За рівнянням (3.21) найчастіше знаходять ΔH чи залежність $P = f(T)$. Для цього експериментально знаходять тиск насиченої пари при двох різних температурах. Інтегруючи рівняння (3.21) в межах від T_1 до T_2 , одержують

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad (3.22)$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{вип}}(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \quad (3.23)$$

Звідки

$$\Delta H_{\text{вип}} = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{P_2}{P_1}}{T_1 - T_2} \quad (3.24)$$

3.1.9 Двокомпонентні системи

Якщо система складається з двох компонентів, а на стан рівноваги впливають такі зовнішні фактори, як температура і тиск, то правило фаз Гіббса виражають рівнянням

$$C = 2 - \Phi + 2 = 4 - \Phi. \quad (3.25)$$

При $C = 0$ число фаз $\Phi = 4$. Отже, у двокомпонентній системі число фаз, що одночасно знаходяться в рівновазі не може бути більше чотирьох. Максимальне число ступенів свободи в гомогенній системі (при $\Phi = 1$) дорівнює трьом.

Для металевих систем тиск практично не має істотного впливу на фазову рівновагу, тому для таких систем кількість зовнішніх параметрів $n = 1$ і правило фаз Гіббса запишеться в такому вигляді:

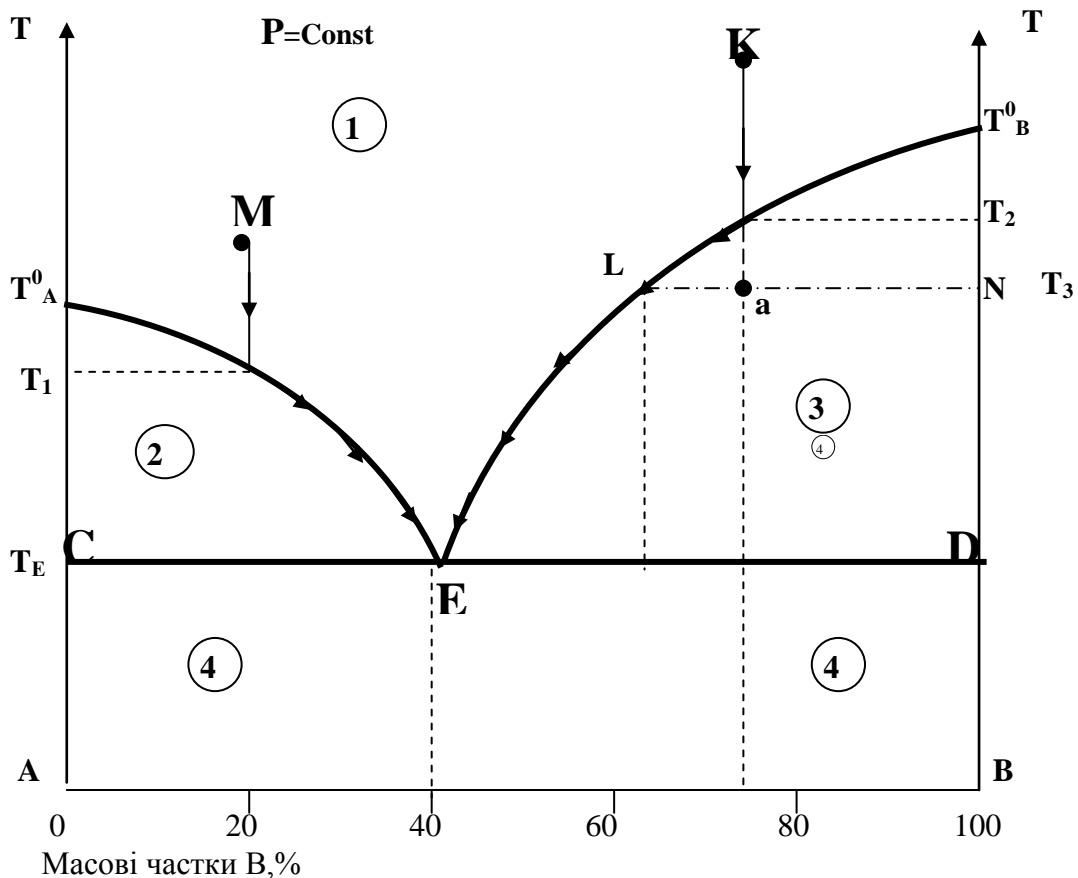
$$C = 2 - \Phi + 1 = 3 - \Phi. \quad (3.26)$$

Таким чином для двокомпонентних металевих систем максимальне число фаз дорівнює трьом, а максимальне число ступенів свободи в гомогенній системі (при $\Phi = 1$) дорівнює двом.

Діаграми стану двокомпонентних систем з твердими фазами одержують експериментально методом термічного аналізу, тому їх називають діаграмами плавкості. Розглянемо деякі з таких діаграм.

3.1.10 Системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому і взаємною нерозчинністю у твердому стані

Прикладами систем такого типу є сплави Pb – As, Cd – Bi, Au – Si. Типова діаграма для таких систем представлена на малюнку (3.2), на якому по осі ординат відкладається температура, а на осі абсцис – склад системи.



Малюнок 3.2. Діаграма стану двокомпонентної металевої системи

Точки T_A^0 і T_B^0 відповідають температурам кристалізації (плавлення) чистих компонентів **A** і **B**. При цих температурах система інваріантна ($C = 1 - 2 + 1 = 0$).

При температурах вище T_A^0 і T_B^0 чисті компоненти знаходяться в розплаві ($C = 1 - 1 + 1 = 1$), при температурах нижче T_A^0 і T_B^0 – у твердому стані ($C = 1 - 1 + 1 = 1$). Якщо до компоненту **A** додавати компонент **B**, то температури початку кристалізації компонента **A** з розплаву будуть нижче T_A^0 . Аналогічно, додавання компонента **A** до компоненту **B** приводить до зниження температури початку кристалізації компонента **B** з розплаву. Фігуративні точки, що лежать на кривих $T_A^0 E$ і $T_B^0 E$, відповідають двофазним системам (кристали чистих компонентів **A** чи **B** і насичений розплав). Ці системи є моноваріантними ($C = 2 - 2 + 1 = 1$), тобто кожній температурі відповідає певний склад насиченого розплаву. Криву $T_A^0 E T_B^0$ називають лінією ліквідусу (від латинського *liquor* – рідина). Вище лінії ліквідусу система знаходиться в рідкому стані ($C = 2 - 1 + 1 = 2$) у вигляді ненасиченого розплаву. Система двоваріантна, тобто можна незалежно змінювати і температуру і склад.

При охолодженні систем заданих складів (точки **M** і **K**) кристалізується компонент **A** (при температурі T_1) і **B** (при температурі T_2), що викликає підвищення концентрації іншого компонента, що не кристалізується. Тому фігуративні точки **M** і **K** переміщуються по лініях $T_A^0 E$ і $T_B^0 E$ до точки **E** (див. напрямки стрілок). Коли температура кристалізації стане дорівнювати T_E , розплав насичується у відношенні обох компонентів, кристалізуються одночасно і **A** і **B** і число рівноважних фаз збільшується до трьох, а число ступенів свободи зменшується до нуля.

Температуру, при якій кристалізуються одночасно обидва компоненти, називають евтектичною температурою. Лінію **CD**, що відповідає евтектичній температурі, називають солідус (від латинського *solid* – твердий). В точці **E** в рівновазі знаходяться одночасно три фази: кристали обох компонентів та розплав ($C = 2 - 3 + 1 = 0$), система інваріантна. Зміна будь-якого параметра призводить до втрати хоча би однієї фази. Ця точка зветься точкою евтектики, її

відповідають певні координати на діаграмі – евтектичний склад та евтектична температура T_E .

Лінії ліквідусу і солідусу поділяють діаграму на кілька областей: **1** – ненасичений розплав компонентів **A** і **B**; **2** – розплав компонентів **A** і **B** і кристали компонента **A**; **3** – розплав компонентів **A** і **B** і кристали компонента **B**; **4** – кристали компонентів **A** і **B** – механічна суміш двох фаз.

Розглянемо, які зміни будуть відбуватися в системі при зміні параметрів, що визначають її стан. Простежимо за переміщенням фігуративної точки **K** під час охолодження. При початковій температурі система являє собою ненасичений розплав, що містить 75% **B** та 25% **A**. При охолодженні до температури T_3 стан системи визначається точкою **a**. Система стане рівноважною, коли в ній виділиться певна маса кристалів **B**. Для визначення складу рівноважних фаз через точку **a** проводять ізотерму до перетинання з лініями, що обмежують дану область (точки **L,N**). Склад рівноважного сплаву визначається точкою **L** (тому що вона лежить на лінії ліквідусу), склад твердої фази – точкою **N**. Відбувається відносна зміна мас рідких і твердих фаз, яку можна обчислити за правилом важеля: відношення мас рівноважних фаз обернено пропорційно відношенню відрізків, що відрізаються на ізотермі ординатою загального складу системи:

$$\frac{m_p}{m_{кр}} = \frac{aN}{aL}, \quad (3.27)$$

де m_p та $m_{кр}$ – маси розплаву та кристалів відповідно; aN та aL довжини відрізків ізотерми **NL**.

3.1.11 Термічний аналіз

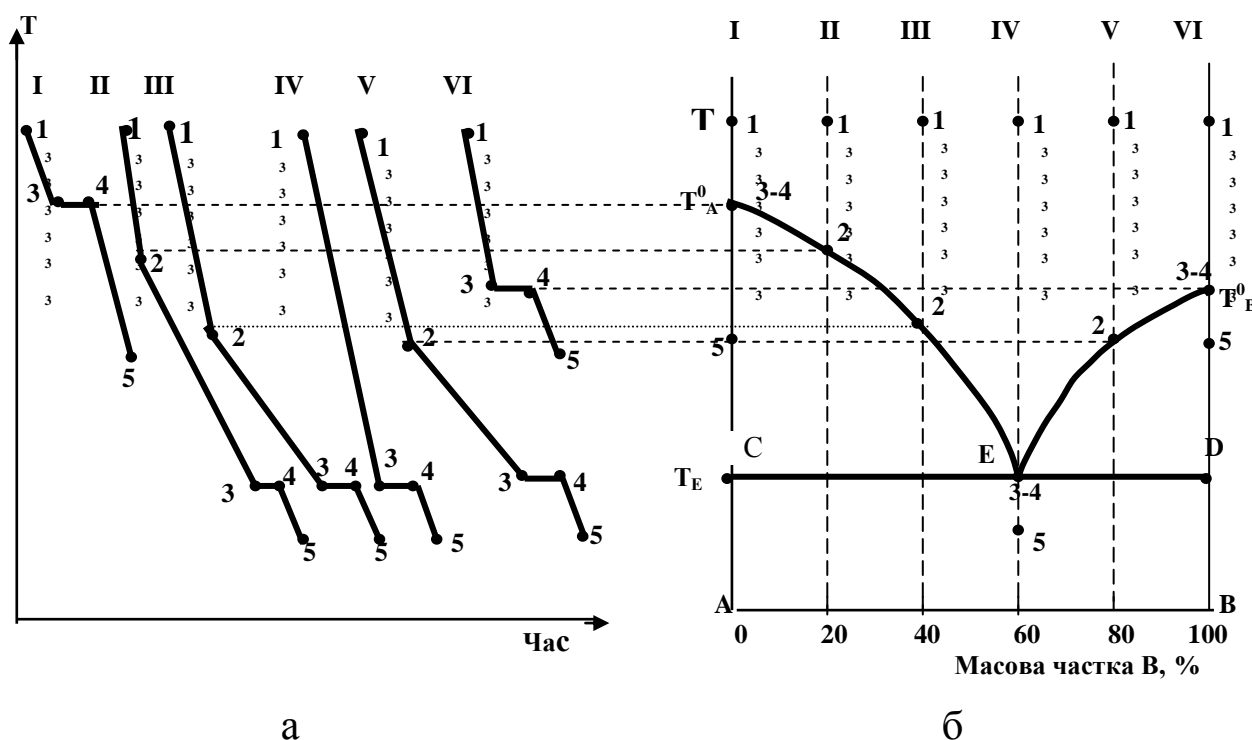
Діаграми стану для різних систем будують експериментально за допомогою методу термічного аналізу, розробленого Н.С.Курнаковым.

Термічним аналізом називають фізико-хімічний метод аналізу дослідження рівноваги в багатокомпонентних системах, заснований на вимірюванні зміни температури в залежності від часу.

Цей аналіз дозволяє робити висновки про зміни в системі при її охолодженні або нагріванні.

В основі термічного аналізу лежить спостереження за швидкістю охолодження або за швидкістю нагрівання чистих речовин і розплавів різних складів, а також побудова кривих охолодження в координатах температура – час. В залежності від природи системи, її складу, криві охолодження мають різний вигляд. Для побудови діаграми стану переносять усі точки зламів і температурних зупинок з кривих охолодження на координатну сітку температура – склад, а потім з'єднують отримані точки.

Розглянемо утворення кривих охолодження для найпростішої двокомпонентної металевої системи, яка складається з компонентів **A** та **B**, що не розчинні в твердому стані (малюнок 3.3). Криві охолодження та відповідні їм склади зразків позначені римськими цифрами I, II, III, IV, V, VI. Усі зразки однакові по масі, але різні по концентрації компонентів, їх початковий стан позначено точками 1.



Малюнок 3.3. Побудова діаграми стану(б) по кривих охолодження (а)

При охолодженні складу I (тобто чистого компоненту A) починаючи з точки 1 температура монотонно зменшується до температури T_A^0 (ділянка 1 – 3 на кривій охолодження I). Тут в точці 3 починається ізотермічна кристалізація компоненту A і деякий час (до точки 4) температура лишається сталою – витрати теплоти компенсуються теплотою кристалізації. Така зупинка (горизонтальна ділянка 3 – 4 на кривій охолодження I) триває до повної кристалізації. Подальше охолодження твердого компоненту A відповідає похилій ділянці 4 – 5 на кривій охолодження. Крива охолодження для складу VI (чистий компонент B) ідентична розглянутій кривій для складу I з тією різницею, що горизонтальна ділянка 5 – 6 розташована при температурі T_B^0 .

Охолодження складу II, який вміщує обидва компоненти – A(80%) та B(20%) до точки 2 відбувається практично рівномірно. В точці 2, яка розташована на лінії ліквідус, сплав стає насиченим по відношенню до компонента A, починається кристалізація A і процес охолодження уповільнюється. Це пояснюється тим, що з одного боку втрати теплоти частково компенсуються теплотою кристалізації, з іншого боку в результаті кристалізації вміст A в розплаві, а отже і температура кристалізації, зменшуються. З цієї причини на кривій охолодження II в точці 2 спостерігається злам – різка зміна нахилу.

Після досягнення температури кристалізації евтектики T_E (точка 3) ізотермічна кристалізація евтектичного складу призводить до появи горизонтальної ділянки 3 – 4 на кривій охолодження II (стала температура утримується за рахунок теплоти кристалізації). Після цього відбувається майже рівномірне охолодження твердого сплаву (ділянка 4 – 5). Для складів III та V криві охолодження аналогічні і відрізняються лише положенням точки зламу 2.

Склад IV – евтектичний, він кристалізується при сталій температурі T_E . На кривій охолодження для цього складу є горизонтальна ділянка 3 – 4, але відсутня точка зламу 2.

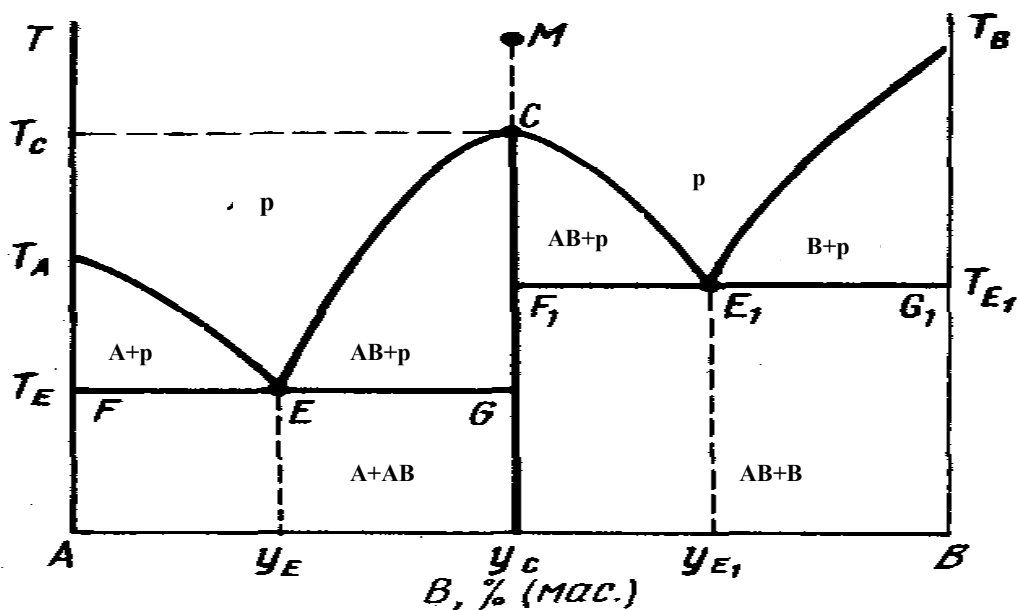
Одержані в результаті експерименту криві охолодження (мал.3.3а) використовують для побудови діаграми стану (мал.3.3в) таким чином: на діаграмі стану проводять вертикальні лінії, які відповідають кожному складу, що

вивчався (пунктирні лінії на мал. 3.3в). З відповідної кривої охолодження на лінії складу переносять точки зламу 2 та точки кристалізації евтектики 3 – 4. З'єднуючи проєкції точок 2, одержують лінію ліквідус $T_A^0 - T_E - T_B^0$. Через проєкції точок 3 (або 4) проводять лінію солідус CD .

3.1.12 Системи з сполуками, що плавляться конгруентно та інконгруентно

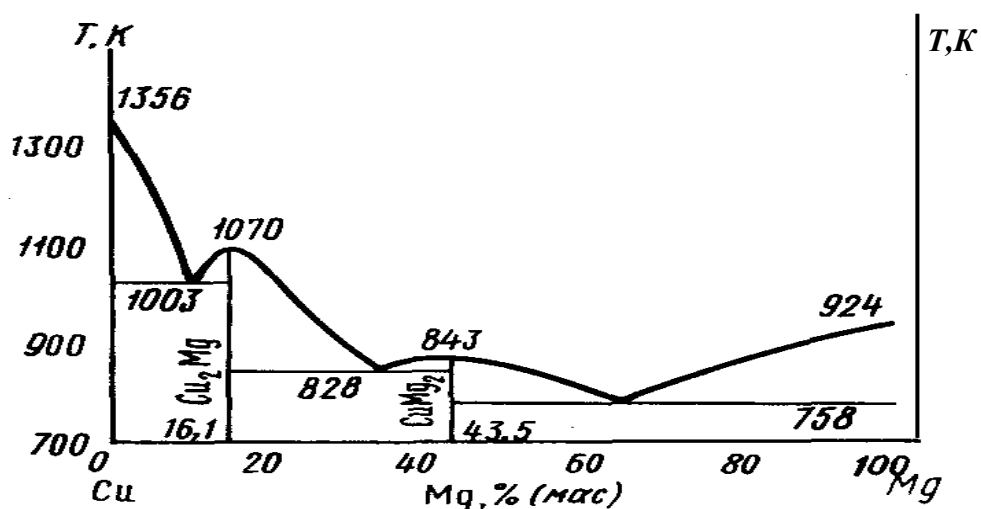
Якщо компоненти **A** і **B** можуть утворити тверду хімічну сполуку **AB**, що плавиться без розкладу, тобто конгруентно, то на діаграмі стану, приведеної на мал. (3.4), крива ліквідусу утворить максимум у точці **C**, коли склад кристалічної фази збігається зі складом рідкої фази.

У загальному випадку склад твердої хімічної сполуки A_mB_n . Для простоти він позначається **AB**. По обидві сторони від точки **C** знаходяться евтектики **E** і **E₁**. Якщо склад системи знаходиться між чистим компонентом **A** і хімічною сполукою **AB**, то при евтектичній температурі T_E розплав складу Y_E співіснує з кристалами **A** і **AB**. Якщо склад системи лежить між хімічною сполукою **AB** і компонентом **B**, то при температурі, що відповідає евтектичній точці **E₁**, розплав складу Y_{E_1} співіснує з кристалами **AB** і **B**. Таким чином, розглянута діаграма стану являє собою сполучення двох діаграм стану з евтектикою **A – AB** і **AB – B**.



Малюнок 3.4. Діаграма стану системи з хімічною сполукою, що плавиться конгруентно

Розглянемо процес охолодження розплаву, заданого фігуративною точкою **М** що відповідає складу хімічної сполуки **АВ**, яка плавиться конгруентно. Для цього складу число незалежних компонентів дорівнює одиниці, тому що система може бути утворена з однієї хімічної сполуки **АВ**. При температурі T_c із розплаву випадають кристали **АВ** ($\Phi = 2$) і число ступенів свободи $C = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$, тобто система інваріантна і кристалізується за сталою температурою.

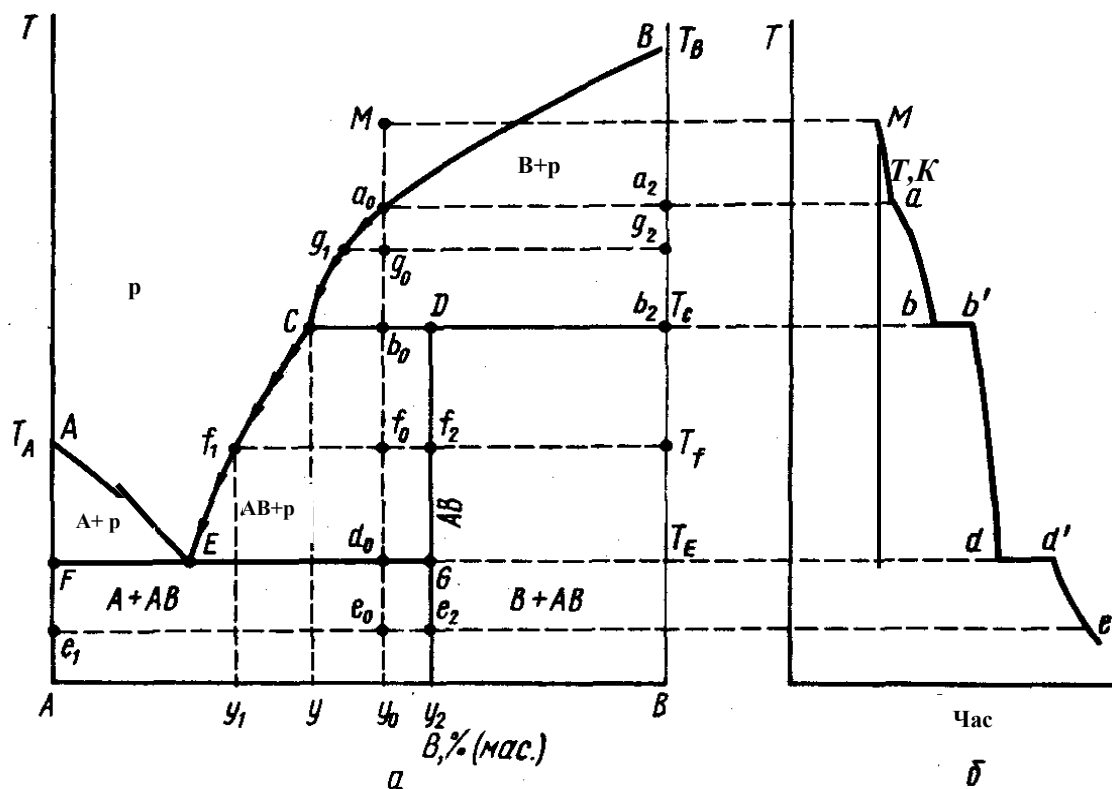


Малюнок 3.5. Діаграма стану системи мідь –магній

Тверда хімічна сполука сталого складу – це одна фаза, єдина кристалічна ґратка, у якій частинки **А** і **В** правильно чергуються, причому співвідношення між компонентами в кристалічній ґратці всюди те ж саме.

На мал. 3.5 приведена діаграма стану системи магній – мідь із двома сполуками, що плавляться конгруентно, на якій маються два максимуми на кривій ліквідусу. Максимум при 843 К відповідає сполуці CuMg_2 , а максимум при 1070 К – сполуці Cu_2Mg . Діаграму цієї системи можна уявити у вигляді діаграм стану з евтектикою для трьох систем: $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{Mg}$; $\text{Cu}_2\text{Mg} - \text{CuMg}_2$; $\text{CuMg}_2 - \text{Mg}$.

Діаграма стану двокомпонентної системи, на якій компоненти **A** і **B** можуть утворити сполуку **AB**, що плавиться інконгруентно, тобто з розкладанням, приведена на мал. 3.6.



Малюнок 3.6. Діаграма стану системи з хімічною сполукою, що плавиться інконгруентно

Хімічна сполука **AB**, що плавиться інконгруентно, є стійкою тільки нижче температури T_c . Тому при найменшому підвищенні температури ця тверда сполука розкладається і утворюються дві фази: кристали компонента **B** і розплав складу y (точка **C**). При охолодженні розплав складу **M** в точці a_0 , що знаходиться на лінії ліквідусу **CB**, почнеться виділення кристалів компоненту **B**. В інтервалі температур між точками a_2 і b_2 система є двофазною і моноваріантною: $C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$.

В точці b_0 при температурі T_c починається і продовжується кристалізація сполуки **AB**, склад якої відповідає y_2 (точка **D**). При цьому в рівновазі знаходяться три фази: розплав, кристали **AB** і кристали **B**; причому число ступенів свободи дорівнює нулю: $C = 2 - 3 + 1 = 0$, що вказує на сталість температури T_c , складу розчину y (точка **C**) і складу хімічної сполуки y_2 (точка **D**).

Щоб склад розплаву не змінювався, одночасно з кристалізацією **AB** кристали **B**, що раніше випали, повинні розчинитися, підтримуючи сталим вміст компоненту **B** в розплаві. Точка **C** називається перитектикою (або перехідною), температура T_c – перитектичною температурою і розплав перитектичним розплавом. В перитектичній точці, так само як і в евтектичній, у рівновазі знаходяться розплав і дві тверді фази. Однак процеси при охолодженні трифазної системи істотно розрізняються. В евтектичній точці одночасно випадають дві тверді фази, а в перитектичній точці одна тверда фаза випадає, а інша розчиняється. На кривій охолодження при перитектичній температурі спостерігається горизонтальна ділянка (лінія **bb'** на мал. (3.6, б)).

Процес охолодження в точці **b₀** (мал. 3.6, а) закінчується розчиненням усіх кристалів **B**, що раніше випали. Залишається двофазна система, що складається з розплаву і кристалів **AB**. Число ступенів свободи $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Температура при охолодженні двофазної системи знижується і з розплаву випадають кристали **AB**. При цьому кожній температурі відповідає певний склад розплаву (крива **CE**). Подальше охолодження розплаву (фігуративні точки **f₀**, **d₀**, **e₀**) описується діаграмою стану **A – AB** з евтектикою.

Діаграма стану дозволяє не тільки визначити число рівноважних фаз і їх склад, але і співвідношення між масами різних фаз за допомогою правила важеля. Фігуративній точці **f₀** відповідає система, що містить $y_0\%$ (мас.) компоненту **B**. Ця система складається з двох фаз: кристалів **AB** (точка **f₂**) і розплаву (точка **f₁**), у яких вміст компоненту **B** складає відповідно y_2 і $y_1, \%$ (мас.). Загальний матеріальний баланс можна подати у вигляді рівняння

$$m_0 = m_1 + m_2 \quad (3.28)$$

де m_0 – маса всієї системи; m_1 і m_2 – розплаву і маси кристалів **AB** відповідно.

Матеріальний баланс компоненту **B** можна описати рівнянням

$$m_0 \frac{y_0}{100} = m_1 \frac{y_1}{100} + m_2 \frac{y_2}{100} \quad (3.29)$$

Виключаючи m_0 з рівнянь (3.28) і (3.29), одержуємо співвідношення

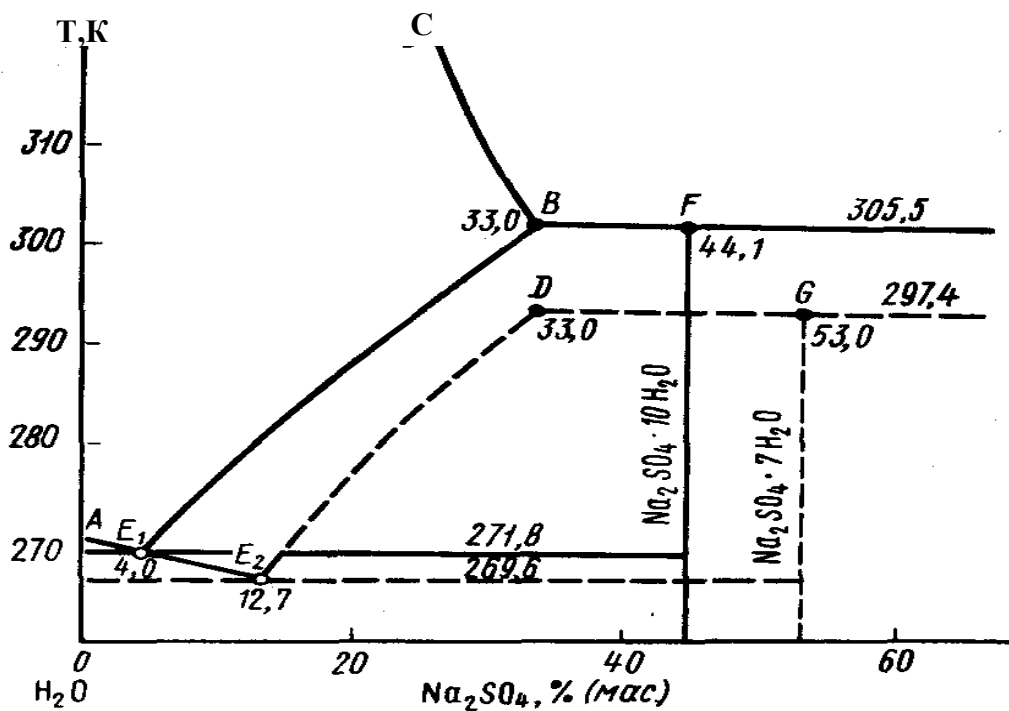
$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{y_0 - y_1}{y_2 - y_0}, \quad (3.30)$$

Оскільки $y_0 - y_1$ дорівнює відрізку $f_0 f_1$ і $y_2 - y_0$ дорівнює відрізку $f_0 f_2$, правило важеля можна записати так:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{f_0 f_1}{f_0 f_2}, \quad (3.31)$$

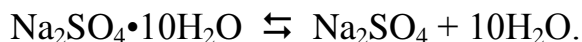
Вирішуючи спільно рівняння (3.28) і (3.30), можна знайти дві невідомі величини m_1 і m_2 якщо задані m_0 , y_1 і y_2 .

Прикладом діаграми стану з хімічною сполукою, що плавиться інконгруентно, може служити діаграма стану $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (мал. 3.7).



Малюнок 3.7. Діаграма стану системи вода – сульфат натрію

Крива E_1B характеризує залежність розчинності кристалогідрату $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ від температури. З мал. (3.7) видно, що розчинність $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ у воді з підвищенням температури росте до перитектичної температури 305,5 К, при якій декагідрат сульфату натрію розкладається за рівнянням

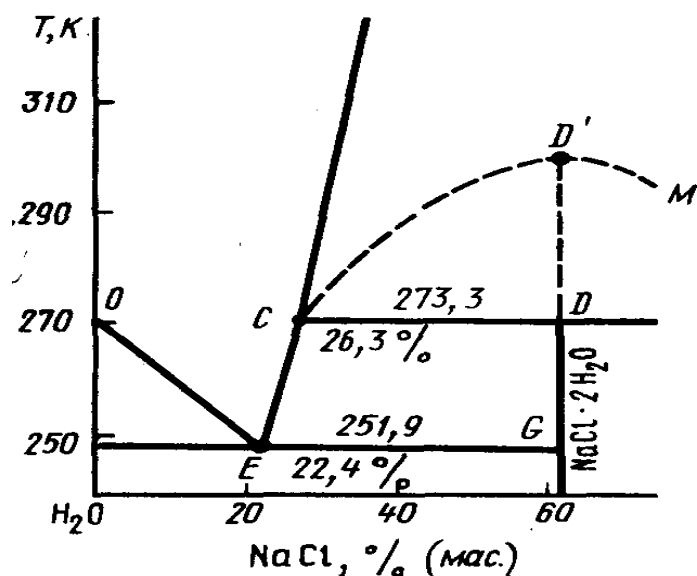


Після розкладання декагідрату в рівновазі знаходяться безводний сульфат натрію і насичений розчин. При подальшому підвищенні температури концентрація Na_2SO_4 у розчині зменшується відповідно до кривої **BC**. Це пояснюється тим, що розчинення Na_2SO_4 у воді супроводжується виділенням теплоти. Тому з зростанням температури його розчинність відповідно до принципу рухливої рівноваги Ле Шательє – Брауна зменшується.

Крива **E₂D** описує залежність розчинності нестійкого гептагідрату $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, що може існувати в області температур від 269,6 до 297,4 К. Гептагідрат за усіх температур є метастабільною фазою. Він утворюється в результаті пересичення розчинів і легко переходить у стійкі фази $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ або Na_2SO_4 .

У молекулах $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ міститься 44,1% Na_2SO_4 , у відщипленій же воді при 305,5 К може бути не більш 33 % Na_2SO_4 , тобто в ній не може розчинитися весь Na_2SO_4 , що утворився при розкладанні декагідрату, тому при розкладі $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ утворюються кристали нерозчиненої солі Na_2SO_4 .

На мал. (3.8) зображена фазова діаграма системи хлорид натрію — вода, у якій може утворюватися сполука $\text{NaCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, що плавиться інконгруентно. З'ясуємо сенс точок, ліній і площин на діаграмі.



Малюнок 3.8. Діаграма стану системи вода – хлорид натрію

Кристалогідрат $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ утворюється при температурі нижче 273,3 К; він відноситься до сполук, що плавляться з розкладанням. Це пов'язано з тим, що двох молей рідкої води, отриманої при плавленні одного моля $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, недостатньо для повного розчинення одного моля NaCl , тому частина хлориду натрію залишається в кристалічному стані в рівновазі з насиченим розчином NaCl . (В кристалогідраті $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ міститься 62% NaCl , у насиченому ж розчині нижче 273,3 К може міститися максимум 26,8 % NaCl).

Точка **O** – температура замерзання води 273,15 К при $P = 101325$ Па. Точка **E** – евтектика, що складається з кристалів льоду, кристалів $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і насиченого розчину хлориду натрію з 22,4% NaCl ; евтектична температура 251,9 К.

Точка **C** – перитектична точка (273,3 К; 26,3% NaCl); це точка початку часткового плавлення кристалогідрату $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Якби кристалогідрат мав конгруентні властивості (див. мал. 3.4), то повне плавлення кристалів $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ повинно було б відбутися в точці **D'**. Цього насправді не відбувається, тому лінія **CD'M** нанесена пунктиром.

В інтервалі температур між евтектичною точкою **E** и перитектичною точкою **C** насичений розчин NaCl усередині площини **ECD'G** знаходиться в рівновазі з кристалами $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, які при 273,3 К плавляться інконгруентно, тобто з розкладанням на кристали NaCl і насичений розчин хлориду натрію.

Розчинність NaCl з підвищенням температури змінюється дуже мало: при 273,3 К вона складає 26,3 %, а при 303,1 К – 26,6 %.

В розглянутій системі в рівновазі співіснують три фази: лід, кристали $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і насичений розчин NaCl при евтектичній температурі 251,9 К і складі розчину з 22,4% NaCl . Відповідно до рівняння 3.9 для такої системи число ступенів свободи $C = 2 - 3 + 1 = 0$.

Поки в системі маються три фази, у рівноважній суміші самодовільно підтримується температура 251,9 К.

На цьому принципі засноване здобування часто застосовуваної холодильної суміші з льоду і кристалів солі NaCl .

При змішуванні солі з льодом нерівноважна система лід – кристали NaCl буде прагнути перейти в рівноважний трифазний стан, що спричинить за собою зниження температури до 251,9 К (– 21,2°C).

3.1.13 Системи з твердими розчинами, компоненти яких взаємно необмежено і обмежено розчинні

Твердими розчинами називають однорідні тверді системи змінного складу, що складаються з двох і більш компонентів. Розрізняють тверді розчини двох типів: вкраплення і заміщення. В твердих розчинах вкраплення частинки (атоми, молекули чи іони) одного компонента розміщуються між вузлами кристалічної ґратки іншого компонента. Розчини вкраплення утворюються, наприклад, при розчиненні в металах неметалів – бора, вуглецю, водню, азоту. В твердих розчинах заміщення частинки (атоми чи іони) одного компонента заміщують у вузлах кристалічної ґратки частинки іншого компонента (явище ізоморфізму).

В твердих розчинах заміщення тип ґратки і число атомів зберігаються, але змінюються їх об'єм і густина. Для утворення твердих розчинів заміщення необхідно виконання ряду умов. Наприклад, для сполук з іонними кристалічними ґратками, потрібна аналогія хімічної будови компонентів, рівність знаків зарядів іонів, можлива близькість радіусів іонів, подібність симетрії і розмірів кристалічних ячеек. Частинки двох ізоморфних компонентів заміщують один одного у вузлах кристалічних ґраток зовсім хаотично.

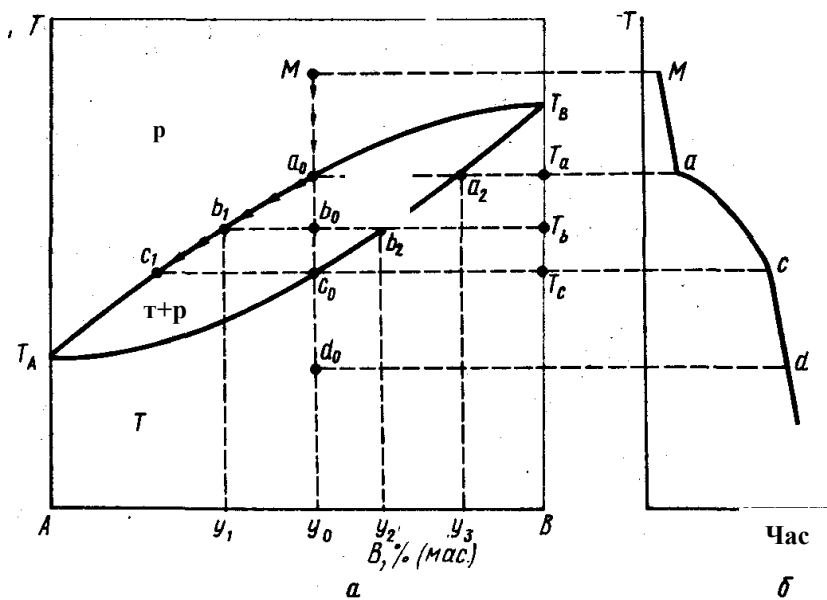
Тверді розчини можуть утворюватися як з хімічних сполук (наприклад, K_2SO_4 і Rb_2SO_4 ; $KMnO_4$ і $KClO_4$), так і з простих речовин (наприклад, Cu і Au; Ag і Pt). До твердих розчинів відносяться бертоліди, кристалічна структура яких відрізняється від кристалічних структур вихідних компонентів.

Бертолідами називають тверді фази змінного складу, що характеризуються максимумом (чи мінімумом) на лініях ліквідусу і солідуса, що не відповідають певній хімічній сполуці зі стехіометричним відношенням компонентів.

Діаграма стану з необмеженою розчинністю компонентів **A** і **B** у рідкому і твердому станах представлена на мал. 3.9. Нижче лінії солідуса $T_A c_0 T_B$ знаходиться область існування твердих розчинів; вище лінії ліквідусу $T_A c_1 T_B$ розташована область існування рідких розчинів; між лініями солідуса і ліквідусу знаходиться область рівноважного співіснування рідких і твердих розчинів. Розглянемо охолодження розплаву, позначеного фігуративною точкою **M**. При температурі T_a в точці a_0 починається кристалізація твердого розчину й утвориться двохфазна система, що складається з розплаву складу y_0 , що знаходиться в рівновазі з твердим розчином складу y_3 . В інтервалі температур від T_a до T_c число ступенів свободи дорівнює одиниці ($C = 2 - 2 + 1 = 1$) і кожній температурі відповідають певні склади рідкого і твердого розчинів. Наприклад, система складу y_0 у фігуративній точці b_0 складається з двох фаз: рідкого розчину складу y_1 (точка b_1) і твердого розчину складу y_2 (точка b_2).

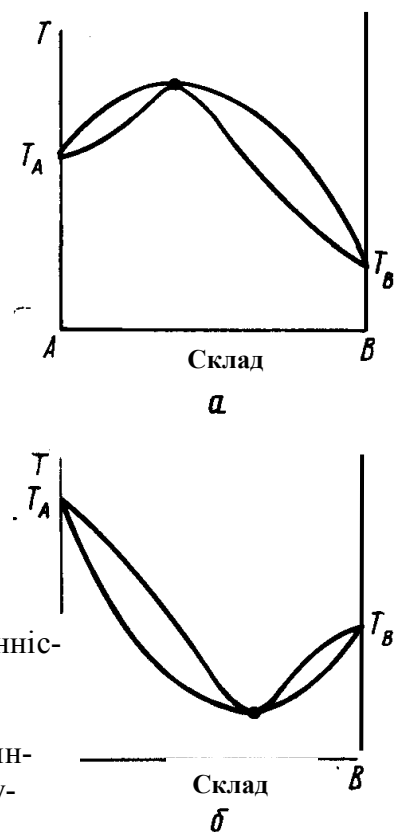
Відповідно до правила важеля [див. рівняння (3.30)] для фігуративної точки b_0

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{y_2 - y_0}{y_0 - y_1} \quad (3.32)$$



Малюнок 3.9. Діаграма стану системи з необмеженою розчинністю компонентів в твердому стані

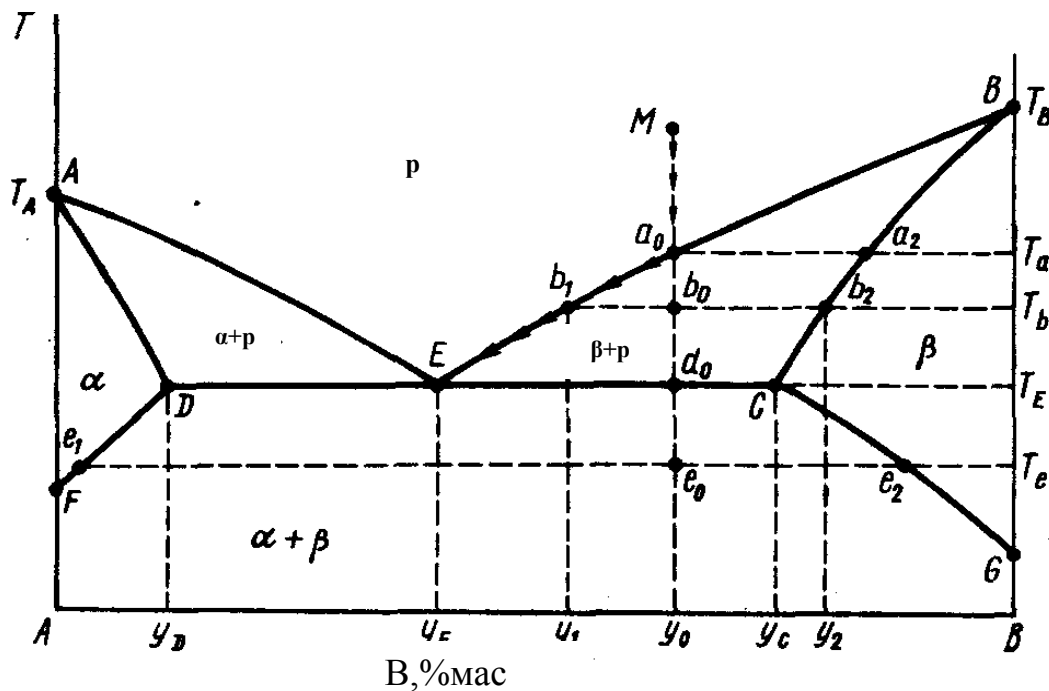
Малюнок 3.10. Діаграма стану системи з необмеженою розчинністю в твердому стані з екстремальними точками: з максимумом (а) і мінімумом (б)



де m_1 і m_2 – маси розплаву і твердого розчину. Повне затвердіння розплаву відбудеться при температурі T_c ; при цьому склад y_0 твердого розчину (точка c_0) відповідає складу y_0 вихідного розплаву a_0 . Оскільки на діаграмі стану немає точок, в яких у рівновазі знаходилися б три фази і число ступенів свободи дорівнювало б нулю, то на кривій охолодження (мал. 3.9, б) немає горизонтальних ділянок. Путь кристалізації зображується лінією $Ma_0b_1c_1$.

На мал. 3.10, а і б представлений інший тип діаграми стану з необмеженою розчинністю у твердому стані. В екстремальній точці склади рідкого і твердого розчинів збігаються.

Розрізняють діаграми стану з обмеженою розчинністю першого та другого типів. Системи з двома твердими розчинами, стійкими при всіх температурах, можна описати діаграмами стану першого типу (мал. 3.11). Криві T_AE і T_BE (лінії ліквідусу) зображують склад розплавів, що знаходяться в рівновазі з твердими розчинами. Криві T_AD і T_BC (лінії солідусу) вказують склад твердих розчинів, що знаходяться в рівновазі з відповідними розплавами. Площа T_ADF відповідає твердому розчину α і площа T_BCG — твердому розчину β . Криві DF і CG вказують склади двох рівноважних твердих розчинів.



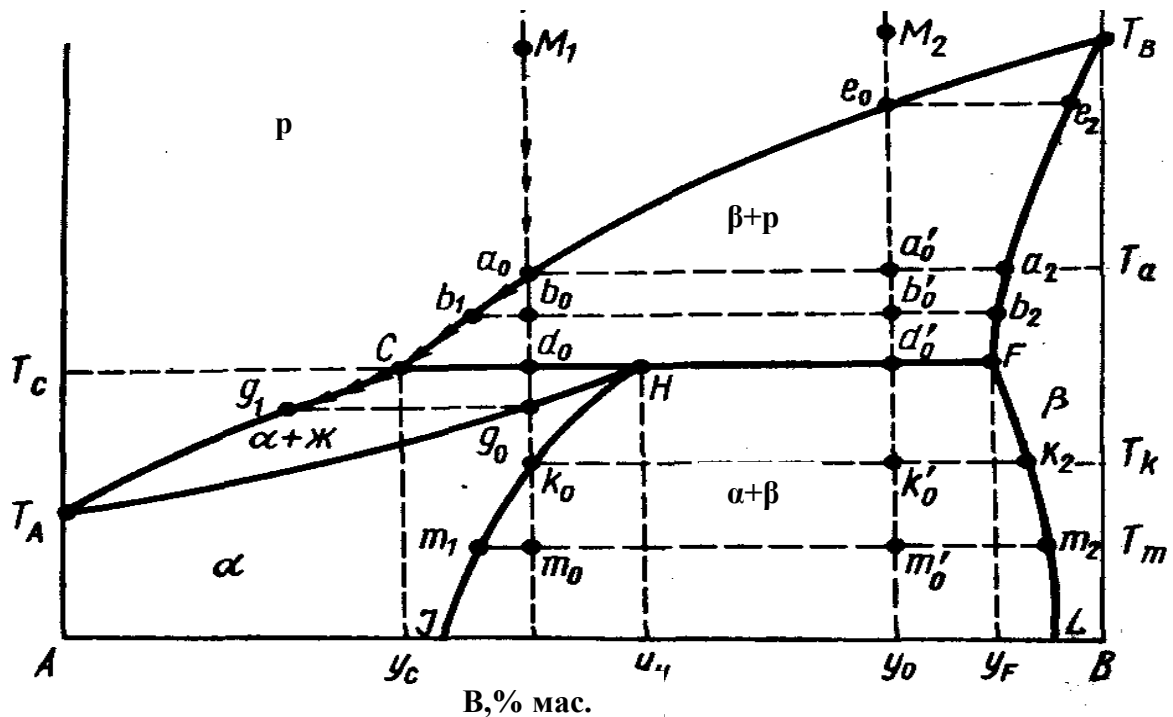
Малюнок 3.11. Діаграма стану системи з обмеженою розчинністю в твердому стані (перший тип).

Розглянемо процес охолодження розплаву, що характеризується фігуративною точкою **M** на мал. 3.11. В інтервалі температур від T_a до T_E маємо двофазні моноваріантні системи ($C = 2 - 2 + 1 = 1$). Наприклад, у фігуративній точці b_0 у рівновазі знаходяться розплав складу y_1 (точка b_1) і твердий розчин β складу y_2 (точка b_2). При температурі T_E у фігуративній точці d_0 у рівновазі знаходяться твердий розчин β складу y_C (точка **C**) і розплав складу y_E (точка **E**), з якого починається і при охолодженні продовжується кристалізація евтектичної суміші з двох твердих розчинів α і β , складу y_D і y_C (точки **D** і **C**). Число ступенів свободи у фігуративній точці d_0 дорівнює нулю ($C = 2 - 3 + 1 = 0$) і тому всі умови (температура і склад трьох фаз) залишаються сталими, поки в рівновазі знаходяться три фази. Після застигання розплаву залишаються два рівноважних твердих розчини (α і β) і температура знижується ($C = 2 - 2 + 1 = 1$). При температурі T_e фігуративній точці e_0 відповідає рівновага твердого розчину α (точка e_1) і твердого розчину β (точка e_2). Шлях кристалізації зображується кривою **Ma₀b₁E**.

Для систем з діаграмою стану 2-го типу один із твердих розчинів стійкий тільки до визначеної температури (мал. 3.12).

При охолодженні розплаву (мал. 3.12), що характеризується фігуративною точкою **M₁**, до температури T_a (точка a_0) з нього почнуть виділятися кристали твердого розчину β (точка a_2). При подальшому охолодженні системи склад твердого розчину змінюється по кривій a_2F , а склад розплаву – по кривій a_0C . При температурі T_C (і нижче) твердий розчин α складу y_H стає стійким (точка **H**). Тому при охолодженні системи до температури T_C починають випадати кристали твердого розчину α . Число ступенів свободи в трифазній системі дорівнює нулю ($\Phi = 3, C = 0$); температура T_C і склад трьох фаз y_C, y_H, y_F повинні залишатися сталими (точки **C, H, F**). Для підтримки сталості складу y_C розплаву в процесі кристалізації твердого розчину α (склад y) кристали

твердого розчину β (склад y) що випали раніше, повинні розчинитися. Пряма CF – перитектична лінія; температура T_C – перитектична температура.



Малюнок 3.12. Діаграма стану системи з обмеженою розчинністю у твердому стані (другий тип)

Процес закінчується зникненням β -кристалів ($\Phi = 2$; $C = 1$). При подальшому охолодженні двофазної системи (розплав і твердий розчин α) продовжуються зниження температури і кристалізація твердого розчину α . Склад розплаву міняється по кривій Cg_1 і склад твердого розчину α – по кривій Hg_0 . У точці g_0 весь розплав закристалізується. Далі від точки g_0 до точки k_0 відбувається охолодження твердого розчину ($\Phi = 1$; $C = 2$). Будь-яка фігуративна точка в ділянці $HNFL$ характеризує співіснування двох рівноважних твердих розчинів. Наприклад, точка m_0 при температурі T_m відповідає системі, що складається з твердого розчину α (точка m_1) і твердого розчину β (точка m_2). Зі зниженням температури склад двох рівноважних твердих розчинів змінюється по кривих HL і EL .

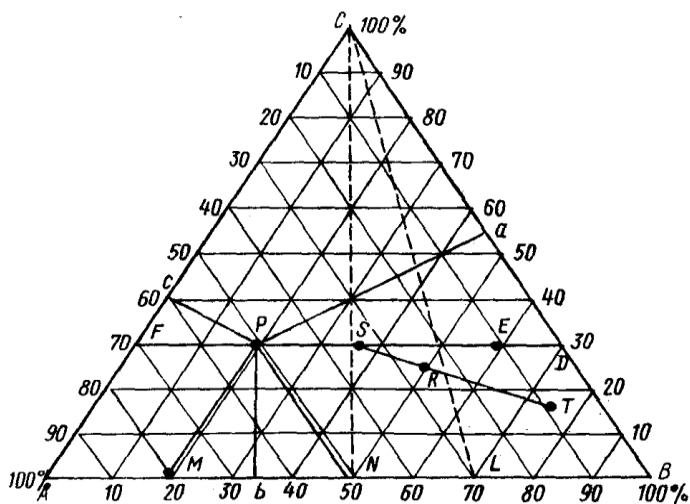
Якщо охолоджувати розплав, що відповідає фігуративній крапці M_2 , то при температурі T_C (точка d'_0) β -кристали перетворюються в α -кристали

($\Phi=3$; $C = 0$) так само, як у точці d_0 , але рідка фаза зникне раніше, ніж розчиняться кристали β . Нижче крапки d'_0 система складається з двох рівноважних твердих розчинів.

3.1.14 Діаграми стану трикомпонентних систем

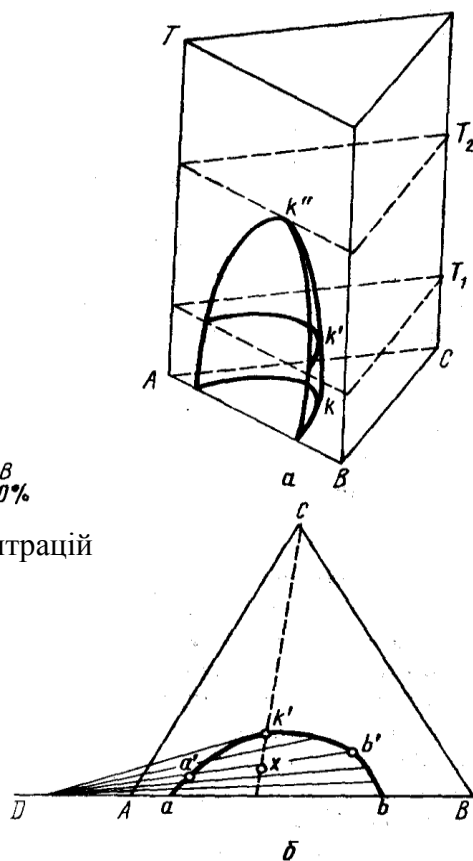
Графічне представлення складу потрійних систем

У трикомпонентній системі змінними величинами є тиск, температура і дві концентрації. Звичайно дослідження трикомпонентних конденсованих систем ведуть при постійному тиску. Залежність властивостей системи від трьох змінних можна зобразити у виді просторової діаграми, що являє собою тригранну прямокутну призму. Основою призми служить рівносторонній трикутник, що характеризує склад потрійної системи, а висотою – температура. Вершини рівностороннього трикутника відповідають чистим речовинам А, В і С (мал. 3.13). Усі точки, розташовані усередині трикутника, виражають склади трикомпонентних систем. Процентний вміст кожного з компонентів у системі тим більше, ніж ближче розташована дана точка до відповідної вершини.



Малюнок 3.13. Рівносторонній трикутник концентрацій

Малюнок 3.14. Діаграма стану потрійної рідкої системи: а) просторова діаграма; б) ізотермічна проекція при температурі T



Для визначення складу за допомогою трикутника концентрацій з даної точки на кожному зі сторін трикутника опускають перпендикуляри (трикутник Гіббса). Цей спосіб запропонований Гіббсом. Він заснований на тому, що сума довжин перпендикулярів, опущених з будь-якої точки усередині рівностороннього трикутника на його сторони, є величина стала, вона дорівнює висоті трикутника, яку приймають за 100%. Так, наприклад, точка **P** трикутника Гіббса відповідає складу **A 50%, B 20%, C 30%**.

За способом Розебума склад потрійної системи, представлений якоюсь точкою усередині трикутника концентрацій, визначають по трьох відрізках на одній з його сторін (трикутник Розебума). Для цього через дану крапку проводять прямі, паралельні двом сторонам трикутника. При цьому третя сторона трикутника розбивається на три відрізки, по довжині яких судять про склад трикомпонентної системи в даній точці. Довжину сторони рівностороннього трикутника приймають за 100%. Наприклад, для крапки **P** на мал. 3.13 відрізки **AM**, **MN** і **NB** на стороні **AB** дають відповідно вмісти компонентів **B**, **C** і **A**, які дорівнюють 20, 30 і 50 %.

Далі для зображення складу трикомпонентної системи будемо використовувати трикутник Розебума. Кожна точка на стороні трикутника Розебума відповідає складу двохкомпонентної системи. Фігуративні точки на бічній стороні призми (просторової діаграми) характеризують двохкомпонентну діаграму. Незважаючи на наочність, просторові діаграми мало придатні для практичних цілей. Тому користаються ізотермічними проекціями просторової діаграми стану на основу призми при різних температурах.

Відзначимо три властивості ліній (проекцій) усередині трикутника Розебума. Будь-яка пряма, що проходить через одну з вершин трикутника, має ту властивість, що всі її точки відповідають сталому співвідношенню вмісту компонентів, які характеризуються двома іншими вершинами трикутника. Так, пряма **CN** відповідає однаковому вмісту компонентів **A** і **B**, а пряма **CL** – співвідношенню компонентів **A** і **B**, рівному 3:7.

Пряма, що проходить паралельно однієї зі сторін трикутника Розебума, має ту властивість, що всі її точки відповідають сталому вмісту компонента, який характеризується вершиною трикутника проти цієї сторони. Так, наприклад, точки **P** і **E**, розташовані на прямій **FD**, паралельній основі трикутника **AB**, відповідають однаковому вмісту компонента **C**, рівному 30%. Якщо дві рівноважні фази характеризуються на трикутнику концентрацій точками **S** і **T**, то фігуративна точка **R** розташована завжди на прямій (коноді), що з'єднує ці точки. До точок **R**, **T** і **S** можна застосовувати правило важеля [див. рівняння (3.32)]:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{RT}{RS}; m_1 + m_2 = m_0, \quad (3.33)$$

де m_1 і m_2 – кількість сполучених фаз у точках **S** і **T**; m_0 – кількість вихідної системи в точці **R**.

3.1.15 Трикомпонентні рідкі системи

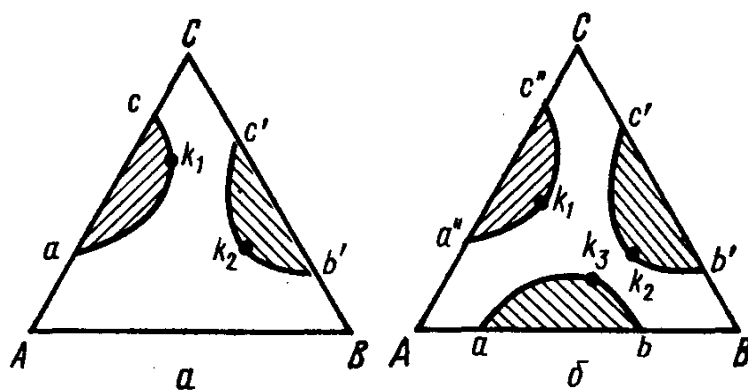
Розглянемо потрійну систему, що складається з трьох рідких компонентів **A**, **B** і **C**. Нехай компоненти **A** і **C**, а також **B** і **C** необмежено розчинні один в одному; компоненти **A** і **B** мають обмежену взаємну розчинність. Якщо змішати компоненти **A** і **B**, то при визначених їх складах утворяться два рідких шари. Склади цих шарів при температурі T_1 , зображують на ізотермічній проекції точками **a** і **b** на стороні **AB** трикутника Розебума (мал. 3.14,б).

Компонент **C**, який додається до цієї двокомпонентної системи, розподіляється між двома шарами, у результаті чого утворюються два рівноважних сполучених трикомпонентних розчини. Додаючи різні кількості компоненту **C**, можна одержати ряд потрійних сполучених розчинів. З'єднуючи плавною лінією точки трикутної діаграми, що відповідають складам сполучених розчинів, одержимо бінодальну криву **ak'b**. Ця крива поділяє трикутник Розебума на гомогенну і гетерогенну області. Будь-яка суміш трьох компонентів **A**, **B**, **C**, склад якої представляється фігуративною точкою **x** усередині гетерогенної області, розпадається на два рівноважних сполучених потрійних розчини, склади

яких зображуються точками \mathbf{a}' і \mathbf{b}' . При додаванні компоненту \mathbf{C} зростає взаємна розчинність компонентів \mathbf{A} і \mathbf{B} . У результаті цього склади потрійних сполучених розчинів усе менше відрізняються один від одного і в останньому підсумку може бути досягнута точка \mathbf{k}' , у якій склади обох розчинів стають однаковими; точка \mathbf{k}' називається критичною точкою.

Склад сполучених фаз, що відповідають фігуративній точці \mathbf{x} усередині бінодальної кривої, може бути приблизно визначений за правилом Тарасенкова, яке встановлює, що продовження всіх конод перетинаються практично в одній точці \mathbf{D} (див. мал. 3.14,б). Це правило дозволяє графічно визначити склад фаз. Точка перетинання конод \mathbf{D} для деяких систем не витримується. Провівши з точки \mathbf{D} на мал. 3.14,б дотичну до бінодальної кривої $\mathbf{aa'b'b}$, одержуємо критичну точку \mathbf{k}' .

При додаванні третього компонента до суміші двох рідин, які обмежено змішуються, завжди спостерігається підвищення взаємної розчинності цих двох рідин. При підвищенні температури взаємна розчинність компонентів змінюється і при досягненні критичної температури \mathbf{k}'' система стає гомогенною при будь-якому складі (мал. 3.14,а).



Малюнок 3.15. Ізотермічна проекція потрійної рідкої системи: **а** – із двома парами рідин, які обмежено змішуються; **б** – із трьома парами рідин, які обмежено змішуються

У повній діаграмі стану трикомпонентної рідкої системи гомогенна і гетерогенна області розділяються шоломоподібною бінодальною поверхнею. Крива $\mathbf{kk'k''}$ являє собою геометричне місце критичних точок декількох ізотерм для різних температур.

У трикомпонентній рідкій системі обмежена взаємна розчинність може спостерігатися в двох парах компонентів. Так, наприклад, на мал. 3.15, а представлена ізотермічна проекція діаграми стану трикомпонентної системи з обмеженою розчинністю компонентів для двох пар рідин: **A – C** і **B – C**; компоненти **A** і **B** змішуються між собою необмежено. На ізотермічній проекції спостерігаються дві бінодальні криві **ak₁c** і **c'k₂b'** із двома критичними точками **k₁** і **k₂**.

На мал. 3.15,б приведена ізотермічна проекція діаграми стану з трьома парами рідин, які обмежено змішуються.

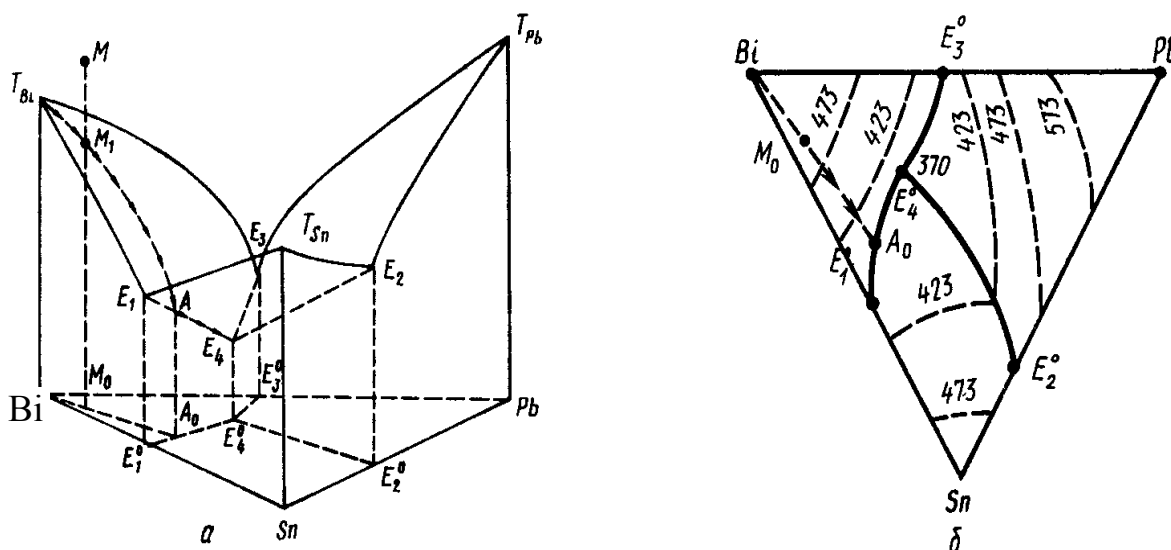
3.1.16 Трикомпонентні системи з потрійною евтектикою

Для трикомпонентної конденсованої системи (**K = 3**) основний закон фазової рівноваги при різних температурах виражається рівнянням

$$C = 3 - \Phi + 1 = 4 - \Phi. \quad (3.34)$$

$$\text{За сталою температурою } C = 3 - \Phi. \quad (3.35)$$

Прикладом найпростішої трикомпонентної системи з рідкими і твердими фазами і потрійною евтектикою може служити система **Bi – Sn – Pb** (мал. 3.16,а). Температури плавлення чистих металів відкладені на ребрах призми.

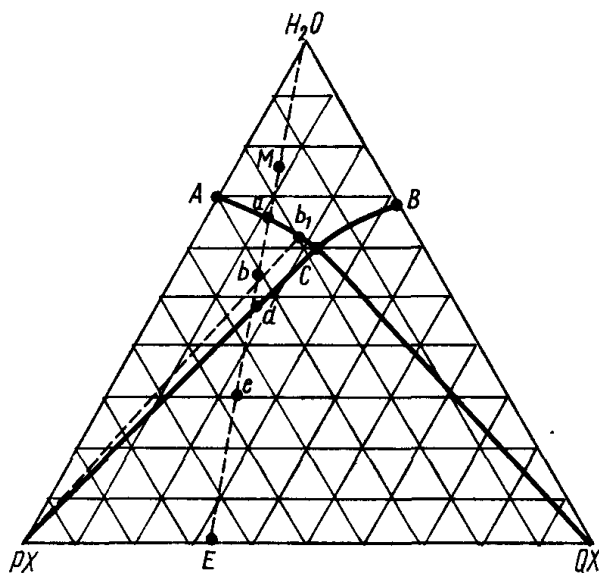


Малюнок 3.16. Діаграма стану системи олово – вісмут – свинець з потрійною евтектикою: а – просторова діаграма; б – ізотермічні проекції при різних температурах

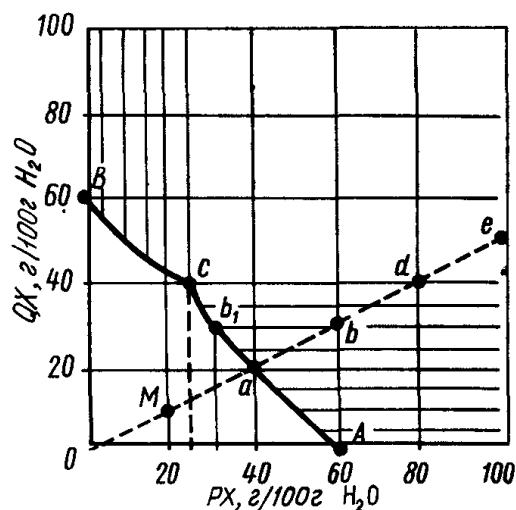
На бічних сторонах призми представлені двокомпонентні діаграми стану з евтектикою: $\text{Bi} - \text{Sn}$, $\text{Sn} - \text{Pb}$ і $\text{Bi} - \text{Pb}$. У розглянутій трикомпонентній системі мається також потрійна евтектика E_4 , яка відповідає складу найбільш легкоплавкого сплаву. Поверхні усередині призм $\text{T}_{\text{Bi}}\text{E}_3\text{E}_4\text{E}_1$, $\text{T}_{\text{Pb}}\text{E}_2\text{E}_4\text{E}_3$ і $\text{T}_{\text{Sn}}\text{E}_1\text{E}_4\text{E}_2$ являють собою поверхні ліквідусу, а частини простору, розташовані під ними, – двофазні системи, що складаються з розплавів і кристалів відповідного металу. Розсікаючи об’ємну діаграму горизонтальними площинами при кількох температурах і проектуючи лінії їхнього перетинання з поверхнями ліквідусу на підставу призми, одержимо ряд ізотермічних проекцій, що дозволяють судити про рельєф поверхні ліквідусу і вивчати процес виділення різних фаз при кристалізації розплавів (мал. 3.16,б). Точки E^0_1 , E^0_2 , E^0_3 характеризують склади відповідних подвійних евтектик. Точка E^0_4 відповідає складу потрійної евтектики.

При охолодженні розплаву $\text{Bi} - \text{Sn} - \text{Pb}$, який характеризується на ізотермічній проекції фігуративною точкою M_0 (мал. 3.16,б), почнуть виділятися кристали Bi . При подальшому охолодженні розплаву його склад буде змінюватися по прямій M_0A_0 ; при цьому співвідношення концентрацій Sn і Pb у ньому буде сталим. У точці A_0 з розплаву поряд із кристалами Bi виділяються кристали Sn ($\Phi = 3$). Число ступенів свободи дорівнює одиниці ($\text{C} = 4 - 3 = 1$). Кожній температурі відповідає розплав визначеного складу. Далі путь кристалізації піде по лінії A_0E^0_4 . У потрійній евтектиці E^0_4 співіснують кристали всіх трьох компонентів і розплав. Система складається з чотирьох фаз і є інваріантною ($\text{C} = 4 - 4 = 0$). Усі фактори, що визначають стан системи (температура і склад фаз), залишаються сталими доти, поки маються чотири фази. Коли весь розплав закристалізується і залишаться три тверді фази, температура системи знову буде знижуватися. Шлях кристалізації $\text{M}_0\text{A}_0\text{E}^0_4$ закінчується в точці E^0_4 .

Розглянемо фазову рівновагу в трикомпонентній системі вода – дві солі. Якщо в двох солях катіони й аніони різні, то система чотирьохкомпонентна.



а



б

Малюнок 3.17. Діаграми розчинності в воді двох солей з однойменним іоном: а – ізотермічна проекція на трикутник складів Розенбаума; б – ізотермічна проекція в прямокутних координатах

Солі PX і QY можуть обмінюватися іонами



Загальне число компонентів – п'ять (вода і чотири солі). Між чотирма солями існує рівновага (а), і число незалежних компонентів дорівнює чотирьом. Для розгляду такої системи треба застосувати діаграму з п'ятьма координатами, а це на площині є неможливим. З цієї причини обмежимося розгляданням системи вода – дві солі з однойменним іоном.

На мал. 3.17,а представлена ізотермічна проекція діаграми стану системи вода – дві солі з однойменним аніоном X. Солі не утворюють з водою гідратів і подвійних солей, комплексних сполук чи твердих розчинів. Вершини трикутника Розебума відповідають чистим компонентам H₂O, PX і QX. Точка **A** показує концентрацію солі PX у насиченому водяному розчині, а точка **B** – концентрацію солі QX у насиченому водяному розчині цієї ж солі. Крива **AC** характеризує розчинність солі PX у водяних розчинах солі QX різного складу, а крива **BC** – розчинність солі QX у водяних розчинах солі PX. У точці **C** розчин насичений обома солями (евтоніка). Будь-яка точка на ділянці між вершиною

H_2O и кривою ACB відповідає ненасиченим розчинам солей. Будь-яка точка на площі AC(PX) являє собою двофазну систему, що складається з розчину двох солей і твердої солі PX . Будь-яка точка на площі CB(QX) – система, що складається з розчину двох солей і твердої солі QX . Площа $(\text{PX})\text{C}(\text{QX})$ відповідає трифазним системам: у ній співіснують насичений обома солями розчин складу C і кристали PX і QX . Якщо взяти ненасичений розчин, що відповідає фігуративній точці M , і поступово випаровувати воду, то в міру видалення води кількісне співвідношення між солями в системі залишиться сталим. У зв'язку з цим фігуративні точки, що відповідають складам систем у процесі випарювання, будуть лежати на прямої $(\text{H}_2\text{O})\text{E}$. У точці a почнуть виділятися кристали солі PX . Для визначення складу розчину, що відповідає фігуративній точці b , проводимо коноду через вершину трикутника PX і точку b до перетинання з точкою b_1 на кривий AC .

У фігуративній точці d розчин стає насиченим відносно обох солей; склад цього розчину зображується точкою C . Наступне випаровування води викликає кристалізацію другої солі QX . Склад розчину залишається сталим (точка C), тому що при наявності трьох фаз число ступенів свободи на ізотермічній проекції дорівнює нулю ($\Phi = 3; \text{C} = \text{K} - \Phi = 3 - 3 = 0$). У точці e система складається з розчину складу C і суміші кристалів PX і QX . Після повного видалення води в точці E виходить суміш сухих солей PX і QX , причому співвідношення масових кількостей цих солей дорівнює співвідношенню відрізків $(\text{QX})\text{E}$ и $(\text{PX})\text{E}$.

Користаючись трикутною діаграмою, можна розрахувати склади систем, що відповідають усім фігуративним точкам і складам сполучених фаз. Крім того, можна обчислити масу води, що випарувалася, і масу кристалів солей, що виділилися, у кожній фігуративній точці.

Діаграма стану розчину двох солей з евтонікою і однойменним іоном може бути також представлена в прямокутній системі координат (мал. 3.17,б). По осях координат відкладаються відносні кількості компонентів. При такому способі зображення складу точки, що відповідають чистим компонентам PX і

QX, лежать у нескінченності. В точці С розчин насичений одночасно обома солями.

Розглянемо випаровування води при сталій температурі з ненасиченого розчину двох солей, який характеризується на діаграмі стану точкою М (мал. 3.17,б). Фігуративна точка буде переміщатися по прямій ОМе, тому що співвідношення мас обох солей у системі не змінюється. У точці а починається кристалізація солі РХ; у точці b у рівновазі з кристалами РХ знаходиться розчин складу b_1 ; у точці d починається кристалізація другої солі QX ($\Phi = 3$) і склад розчину характеризується точкою С. При подальшому випаровуванні розчину продовжується випадання кристалів двох солей. Склад розчину не змінюється, тому що число ступенів свободи відповідно до основного закону рівноваги фаз дорівнює нулю ($C = K - \Phi = 3 - 3 = 0$).

Якщо солі утворюють з водою гідрати чи подвійні солі, комплексні сполуки чи тверді розчини, то потрібні діаграми розчинів двох солей у воді мають більш складний вигляд.

3.2. Хімічна рівновага

3.2.1 Закон діючих мас. Константа рівноваги

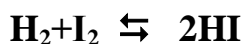
Усі хімічні реакції одночасно протікають у двох напрямках: вбік утворення продуктів реакції (вправо – пряма реакція) і вбік перетворення продуктів у вихідні речовини (вліво – зворотна реакція). Внаслідок хімічної оборотності реакції не доходять до кінця. Оскільки швидкість реакції пропорційна концентрації реагуючих речовин, то з часом швидкість прямої реакції буде зменшуватися, а швидкість зворотної зростати. Коли обидві швидкості зрівняються, наступить хімічна рівновага.

Хімічною рівновагою зветься термодинамічна рівновага, яка встановилася внаслідок рівності швидкостей двох протилежних за напрямком хімічних реакцій.

Хімічна рівновага є найбільш стійким станом хімічної системи, до якого вона прагне самодовільно. Хімічна рівновага – динамічна, вона характеризу-

ється сталістю рівноважних концентрацій (чи парціальних тисків) всіх учасників реакції при сталості зовнішніх умов і мінімальному значенні енергії Гіббса чи енергії Гельмгольца.

Наприклад, для реакції синтезу йодиду водню



швидкості прямої і зворотної реакції

$$v_{\text{пр}} = k C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2}; \quad v_{\text{зв}} = k_{\text{зв}} C_{\text{HI}}^2 \quad (3.36)$$

при рівновазі $v_{\text{пр}} = v_{\text{звор}}$, а концентрації становляться рівноважними. Тоді

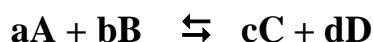
$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{зв}}} = \frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} \times C_{\text{I}_2}}, \quad (3.37)$$

де $k_{\text{пр}}$ та $k_{\text{зв}}$ – константи швидкості прямої та зворотної реакції відповідно.

Ці величини не залежать від концентрації і при постійній температурі є сталими. Тому їх відношення є деяка стала величина K_C , її називають константою хімічної рівноваги, яка виражена через концентрації:

$$K_C = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{зв}}} = \frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} \times C_{\text{I}_2}} \quad (3.38)$$

В загальному вигляді для реакції



$$K_C = \frac{C_C^c \times C_D^d}{C_A^a \times C_B^b} \quad (3.39)$$

де C_A, C_B, C_C, C_D – рівноважні концентрації учасників реакції. Константу K_C називають класичною (вираженою через рівноважні концентрації) і застосовують для характеристики рівноваги з участю ідеальних розчинів. У випадку реальних розчинів концентрації заміняють на рівноважні активності a :

$$K_a = \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} \quad (3.40)$$

де K_a – константа хімічної рівноваги, виражена через активності. Константи хімічної рівноваги, виражені через рівноважні парціальні тиски P чи рівноважні фугітивності f учасників реакції, мають вигляд

$$K_P = \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b}, \quad (3.41)$$

$$K_f = \frac{f_C^c \times f_D^d}{f_A^a \times f_B^b}. \quad (3.42)$$

Константу рівноваги K_P використовують для опису рівноваги між ідеальними газами, константу K_f – для рівноваги між реальними газами.

Рівняння (3.39) – (3.42) є математичним виразом закону діючих мас:

відношення добутку рівноважних активностей (концентрацій) продуктів реакції, узятих у ступенях, рівних їх стехіометричним коефіцієнтам, до такого ж добутку активностей (концентрацій) початкових речовин при даній температурі є величиною сталою, яку називають константою хімічної рівноваги.

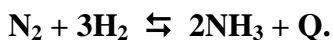
Із закону діючих мас добре видно, що при зміні концентрації будь-якого учасника реакції в системі відбудуться такі зміни, які самодовільно змінять концентрації реагентів таким чином, аби їх співвідношення відповідали чисельному значенню константи рівноваги.

Стан рівноваги при відсутності зовнішнього впливу може зберігатися нескінченно довго, але треба завжди пам'ятати, що хімічна рівновага є станом динамічним. Якщо змінити якийсь з параметрів системи, то рівновага порушується і тоді в результаті процесів, що відбуваються в системі, настає нова рівновага, в якій співвідношення між якимись частинами системи буде вже іншим. Напрямок зміщення рівноваги можна передбачити з допомогою принципу Ле Шательє:

Якщо на систему, яка перебуває в стані термодинамічної рівноваги, здійснити зовні який-небудь вплив, то внаслідок процесів,

які відбуваються в системі, рівновага зміститься так, щоб протидіяти зовнішньому впливу.

Розглянемо застосування принципу Ле Шательє на конкретному прикладі оборотної реакції синтезу аміаку:



Збільшення концентрації (або парціального тиску) азоту збільшує швидкість прямої реакції, концентрації початкових речовин починають зменшуватись, концентрація аміаку – збільшуватись, поки цей процес не приведе систему до нової рівноваги. В результаті відносна кількість аміаку збільшиться – рівновага зміститься вправо. В загальному випадку зміна концентрації діє на рівновагу таким чином:

збільшення концентрації будь-якої речовини зміщує рівновагу в сторону її витрати; зменшення концентрації речовини – в сторону її утворення.

Збільшення загального тиску в системі, що складається з газоподібних речовин, призводить до такого ж збільшення концентрацій. Оскільки для прямої реакції синтезу аміаку швидкість пропорційна концентраціям речовин в четвертому ступені, а для зворотної лише в другому:

$$v_{\text{пр}} = k C_{\text{H}_2}^3 C_{\text{N}_2}; \quad v_{\text{зв}} = k_{\text{зв}} C_{\text{NH}_3}^2,$$

то збільшення тиску посилить швидкість прямої реакції більше, ніж зворотної і рівновага зміститься вправо. В загальному випадку зміна тиску діє на рівновагу таким чином:

підвищення тиску зміщує рівновагу в ту сторону, де кількість молів газоподібних речовин менше, зменшення – в ту сторону, де кількість молів газоподібних речовин більше.

Пізніше буде доказано, що температура впливає на положення хімічної рівноваги таким чином:

Підвищення температури зміщує рівновагу в напрямку ендотермічної реакції, зменшення температури – в напрямку екзотермічної реакції.

Константа рівноваги має велике практичне значення – знаючи її величину, можна обчислити вихід продуктів реакції: чим більше константа рівноваги, тим більше ступінь перетворення початкових речовин в кінцеві. Вважається, що реакція, яка має константу рівноваги більше ніж 10^{10} , відбувається практично необоротно в прямому напрямку; якщо менше, ніж 10^{-10} , відбувається практично необоротно в зворотному напрямку. Константи рівноваги залежать від природи реагуючих речовин, температури і не залежать від концентрації (K_C), активності (K_a), тиску (K_P) і фугітивності (K_f). Константи рівноваги безрозмірні тільки для реакцій, що йдуть без зміни числа молей газоподібних учасників. В інших випадках K_P має розмірність тиску, а K_C – розмірність концентрації в ступенях Δn :

$$\Delta n = (c + d) - (a + b) \quad (3.43)$$

$[K_P] = [\text{тиск}]^{\Delta n}$ і $[K_C] = [\text{молярність}]^{\Delta n}$, де Δn – алгебраїчна сума стехіометричних коефіцієнтів.

3.2.2 Співвідношення між K_C та K_P

Якщо у формулі (3.41) рівноважні парціальні тиски виразити за допомогою рівняння Менделєєва – Клапейрона, як

$$P = nRT/V = CRT, \quad (3.44)$$

то одержимо співвідношення між K_P і K_C

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta n}, \quad (3.45)$$

$$\text{або } K_C = K_P(RT)^{-\Delta n}. \quad (3.46)$$

3.2.3 Рівновага в гетерогенних системах

У випадку гетерогенних реакцій у вираз константи хімічної рівноваги входять парціальні тиски (чи концентрації) тільки газоподібних (або розчинених) учасників реакції. Парціальні тиски і концентрації індивідуальних речовин у твердому і рідкому станах не приймають до уваги, тому що їхні концентрації (активності) є сталими за даної температури. Наприклад, для реакції



$$K_p = P_{CO_2}$$

3.2.4 Рівняння ізотерми хімічної реакції

Як вказувалося вище, хімічна реакція відбувається до встановлення рівноваги. У залежності від вихідного складу реагуючих речовин переважно йтиме або пряма, або зворотна реакція. Зв'язати можливий напрямок реакції з вихідним складом реагуючих речовин дозволяє рівняння ізотерми.

Щоби вивести рівняння ізотерми, розглянемо реакцію



яка відбувається в газовій фазі в ізобарно-ізотермічних умовах (при сталих тиску і температурі) і в умовах, відмінних від рівноважних. Припустимо, що в даний момент реакції мають всі учасники реакції у таких невеликих кількостях, що в результаті зменшення n_A і n_B моль вихідних речовин утворилося n_C і n_D моль продуктів. Склад і загальний тиск системи не змінилися. Зміна енергії Гіббса в ході реакції визначається виразом (2.131), а з урахуванням (2.136)

$$\begin{aligned} \Delta G &= \sum_1^i (n_i \mu_i)_{\text{кінц}} - \sum_1^i (n_i \mu_i)_{\text{поч}} = (c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B) = \\ &= (c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) + RT(c \ln P'_C + d \ln P'_D - a \ln P'_A - b \ln P'_B). \end{aligned} \quad (3.47)$$

Тут P'_i – нерівноважні тиски компонентів. Якщо система прийде до стану рівноваги, то всі нерівноважні тиски P'_i стануть рівноважними P_i , $\Delta G = 0$, і вираз (3.47) перетвориться на рівняння

$$(c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) = -RT(c \ln P_C + d \ln P_D - a \ln P_A - b \ln P_B). \quad (3.48)$$

Права частина являє собою

$$-RT \ln \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b} = -RT \ln K_p \quad (3.49)$$

Підставляючи це значення в (3.47), одержимо

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P'_C{}^c \times P'_D{}^d}{P'_A{}^a \times P'_B{}^b} - \ln K_p \right) \quad (3.50)$$

Аналогічним способом можна одержати вираз зміни енергії Гельмгольца для процесів, що протікають при сталих об'ємі і температурі:

$$\Delta A = RT \left(\ln \frac{C'_C \times C'_D}{C'_A \times C'_B} - \ln K_P \right) \quad (3.51)$$

Рівняння (3.50) і (3.51) називають рівняннями ізотерми хімічної реакції або рівняннями Вант-Гоффа (1886). Вони показують залежність між зміною термодинамічного потенціалу (ΔG або ΔA), константою хімічної рівноваги (K_P чи K_C) і умовами проведення реакції. Останні характеризуються першим членом у дужках. У нього входять нерівноважні парціальні тиски (концентрації) учасників реакції у вихідному стані, що задаються довільно. Другий член у дужках ($\ln K_P$ чи $\ln K_C$) містить ці величини в рівноважному стані. При заданих зовнішніх параметрах (P і T) вони є величинами постійними.

По рівнянню ізотерми хімічної реакції можна розрахувати зміну енергій Гіббса і Гельмгольца при відповідних умовах, тобто визначити можливість, напрямок і межу протікання самодовільного процесу.

Щоб самодовільно здійснювалася пряма реакція, зміна термодинамічного потенціалу (ΔG) повинна бути негативною (2.100), а це можливо за умови

$$\ln \frac{P'_C \times P'_D}{P'_A \times P'_B} < \ln K_P. \quad (3.52)$$

Якщо
$$\ln \frac{P'_C \times P'_D}{P'_A \times P'_B} > \ln K_P \quad (3.53)$$

то самодовільно піде зворотна реакція. При встановленні рівноваги

$$\ln \frac{P'_C \times P'_D}{P'_A \times P'_B} = \ln K_P \quad (3.54)$$

3.2.5 Енергія Гіббса і енергія Гельмгольца в стандартних умовах.

Хімічна спорідненість

Хімічною спорідненістю називається здатність речовин вступати в хімічну взаємодію одна з одною. Кількісною мірою хімічної спорідненості є термо-

динамічні потенціали реакції ΔA та ΔG . Чим більш негативним є значення відповідного потенціалу, тим більше вірогідна дана реакція, тобто тим більше хімічну спорідненість мають початкові речовини. Проте, як можна бачити з рівнянь ізотерми хімічної реакції, величина хімічної спорідненості ΔA або ΔG залежить від поточних концентрацій (парціальних тисків) реагуючих речовин і температури. Тому для порівняння хімічної спорідненості різних речовин необхідно вибрати стандартні значення концентрацій (тисків).

За стандартний стан чистих речовин приймають стан чистої речовини в рідкому або твердому стані.

Для реакцій між ідеальними розчинами в якості стандартного стану приймають

$$C'_A = C'_B = C'_C = C'_D = 1 \text{ моль/літр.}$$

Тоді рівняння ізотерми має вигляд

$$\Delta A^0 = -RT \ln K_C \quad (3.55)$$

Для реакцій між ідеальними газами за стандартний стан приймають

$$P'_A = P'_B = P'_C = P'_D = 101325 \text{ Па.}$$

Тоді рівняння ізотерми має вигляд

$$\Delta G = RT(\Delta n \ln 101325 - \ln K_P), \quad (3.56)$$

де Δn – зміна числа молів газоподібних речовин в результаті реакції

$$\Delta n = (c+d) - (a+b). \quad (3.43)$$

Якщо підставити $R = 8,314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$, та $\ln 101325 = 9,2423$, то одержимо

$$\Delta G = 9,59 \times 10^4 \Delta n T - \ln K_P. \quad (3.57)$$

Якщо в реакції $\Delta n = 0$, то

$$\Delta G = -RT \ln K_P. \quad (3.58)$$

3.2.6 Спорідненість елементів до кисню

Здатність елементів реагувати з киснем відіграє дуже значну роль в металургійних процесах. Кількісно спорідненість елементів до кисню характеризується зміною енергії Гіббса реакції окислення речовини одним молем кисню. Чим більш негативним є зміна енергії Гіббса такої реакції, тим охочіше реагує

речовина з киснем, тим більша хімічна спорідненість до кисню. Наведемо кілька прикладів.

Таблиця 3.1

Спорідненість деяких елементів до кисню

Реакція	–ΔG, кДж/моль кисню	
	1000 К	1600 К
$4\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O}$	190,33	203,08
$\text{W} + \text{O}_2 \rightarrow \text{WO}_2$	395,69	292,41
$2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeO}$	393,30	313,13
$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	397,75	337,75
$2\text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MgO}$	1017,39	894,85

В металургії всі елементи поділяють на дві групи:

1) елементи, у яких хімічна спорідненість більш позитивна, ніж у заліза. Ці хімічні елементи не окислюються в сталевих ваннах (залізо окислюється киснем раніше), ними можна легувати залізо. Приклад – мідь.

2) елементи, у яких хімічна спорідненість більш негативна, ніж у заліза. Вони в сталевих ваннах окислюються раніше заліза, ними можна розкисляти залізні сплави. Приклад – магній.

При підвищенні температури хімічна спорідненість до кисню зменшується.

3.2.7 Тиск (пружність)дисоціації карбонатів та оксидів

Карбонати металів (CaCO_3 , MgCO_3 та ін.) застосовуються в металургії як флюси та вогнетривкі матеріали. Під час нагрівання карбонати багатьох металів розкладаються згідно з реакцією



Застосуємо до цієї реакції правило фаз:

$$C = K - \Phi + 2,$$

$$C = 2 - 3 + 2 = 1.$$

Це означає, що будь-якої температурі буде відповідати певний парціальний тиск вуглекислого газу CO_2 . Константа рівноваги такої системи записується через парціальний тиск CO_2

$$K_P = P_{\text{CO}_2}. \quad (3.59)$$

Парціальний тиск CO_2 , що знаходиться у рівновазі з карбонатом, зветься тиском (пружністю) дисоціації карбонату.

Цей тиск визначає термічну стійкість (стабільність) карбонату. Чим він більше, тим нижче стабільність карбонату за даної температури. Приклади:

Таблиця 3.2

Тиск дисоціації деяких карбонатів при 1000 К

Карбонат	SrCO_3	CaCO_3	MgCO_3
P_{CO_2} , Паскаль	505	9200	42200

Добре видно, що найбільш стабільним з наведених карбонатів є карбонат стронцію.

З підвищенням температури термічна стабільність зменшується.

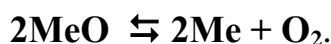
Таблиця 3.3

Тиск дисоціації карбонату кальцію (CaCO_3) в залежності від температури

T , Кельвин	800	1073	1171
P_{CO_2} , Паскаль	133,3	24398	101325

Температура, при якій тиск дисоціації сягає 1 атмосфери (101325 Паскалів) називається температурою розкладу карбонату. Для CaCO_3 ця температура дорівнює 1171 К.

Оксиди теж при нагріванні можуть оборотно розкладатися (дисоціювати):



Для цього процесу константа рівноваги має вигляд

$$K_P = P_{\text{O}_2}. \quad (3.60)$$

Парціальний тиск кисню, що знаходиться у рівновазі з оксидом, зветься тиском (пружністю) дисоціації оксиду.

Чим менше тиск дисоціації оксиду P_{O_2} , тим більше термічна стабільність оксиду.

Таблиця 3.4

Тиск дисоціації деяких оксидів при 2000 К

Реакція дисоціації оксиду	Тиск дисоціації P_{O_2} , Паскалів
$TiO_2 \rightleftharpoons Ti + O_2$	3×10^{-8}
$2MgO \rightleftharpoons 2Mg + O_2$	$6,4 \times 10^{-17}$
$2MnO \rightleftharpoons 2Mn + O_2$	$3,2 \times 10^{-7}$
$2FeO \rightleftharpoons 2Fe + O_2$	$1,2 \times 10^{-2}$
$2Cu_2O \rightleftharpoons 4Cu + O_2$	$2,54 \times 10^5$

Температура, при якій тиск дисоціації оксиду дорівнює 1 атмосфері (101325 Па), зветься температурою розкладу оксиду.

Враховуючи вміст кисню в атмосфері (21%), парціальний тиск кисню в повітрі складає $P'_{O_2} = 2,1 \times 10^4$ Паскалів. Тому окислюватися киснем повітря згідно з рівнянням ізобари приможуть лише ті метали, для яких тиск дисоціації оксиду менше, ніж парціальний тиск кисню в повітрі:

$$P_{O_2(MeO)} < P'_{O_2} \quad (3.61)$$

Якщо

$$P_{O_2(MeO)} > P'_{O_2}, \quad (3.62)$$

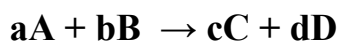
то такий метал взагалі не окислюється киснем повітря при даній температурі. Приклади таких металів: золото, платина.

3.2.8 Залежність константи хімічної рівноваги від температури.

Рівняння ізохори та ізобари хімічної реакції

Хімічна рівновага залежить від температури і може зміщатися при зміні температури, тобто є динамічною, що виражається в зміні константи хімічної рівноваги. Рівняння, що показує залежність константи рівноваги від температури, одержують з рівняння ізотерми Вант-Гоффа і рівняння Гіббса – Гельмгольца. Розглянемо хімічну реакцію між газоподібними речовинами, яка відбу-

вається в ізобарних умовах при фіксованих парціальних тисках P'_i всіх учасників реакції



Продиференціюємо рівняння ізотерми (3.50) по температурі з урахуванням вищесказаного

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P'_C{}^c \times P'_D{}^d}{P'_A{}^a \times P'_B{}^b} - \ln K_P \right) \quad (3.50)$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P = R \ln \frac{P'_C{}^c \times P'_D{}^d}{P'_A{}^a \times P'_B{}^b} - R \ln K_P - RT \frac{d \ln K_P}{dT}. \quad (3.63)$$

В рівняння Гіббса – Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P \quad (2.113)$$

підставимо значення ΔG з рівняння (3.50) та $\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P$ з рівняння (3.63) і

одержимо

$$RT \ln \frac{P'_C{}^c \times P'_D{}^d}{P'_A{}^a \times P'_B{}^b} - RT \ln K_P = \Delta H + RT \ln \frac{P'_C{}^c \times P'_D{}^d}{P'_A{}^a \times P'_B{}^b} - RT \ln K_P - RT^2 \frac{d \ln K_P}{dT}, \quad (3.64)$$

відкіля після скорочень

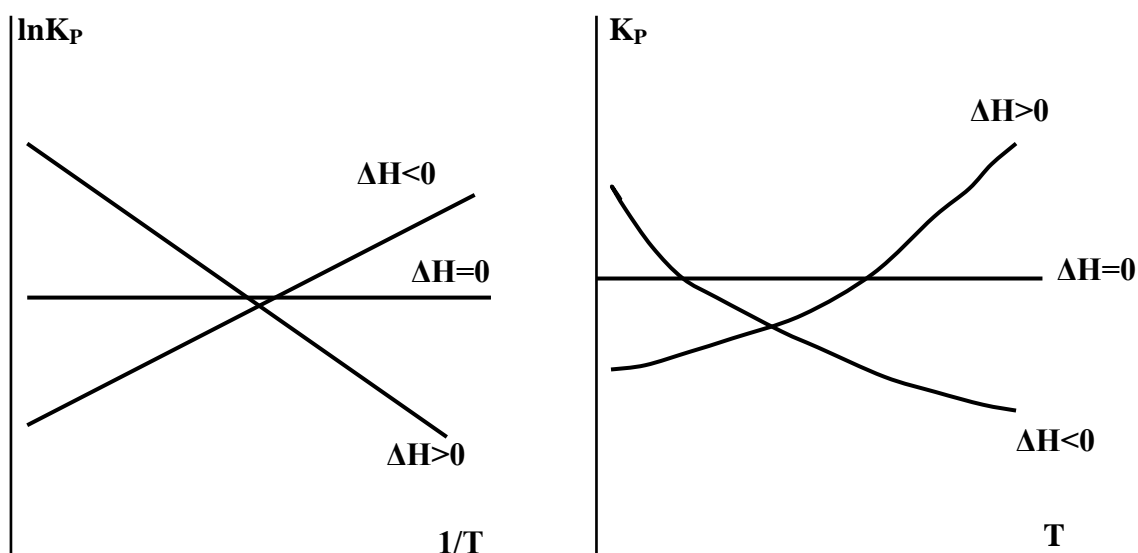
$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (3.65)$$

Рівняння (3.65) називають рівнянням ізобари хімічної реакції. Аналогічно одержують рівняння ізохори для ізохорних процесів:

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}. \quad (3.66)$$

У рівняннях (3.65) і (3.66) величини $\frac{d \ln K}{dT}$ називають температурними коефіцієнтами логарифма константи хімічної рівноваги, тобто зміною $\ln K_P$ і $\ln K_C$ зі зміною температури на одиницю. У праву частину цих рівнянь входить тепловий ефект хімічної реакції. Звідси випливає, що залежність константи рівноваги від температури визначається знаком і величиною теплового ефекту

реакції. Якщо реакція не супроводжується тепловим ефектом, то $\Delta H = 0$, $\Delta H/RT^2 = 0$ і K_p не залежить від температури (мал. 3.18). Якщо реакція відбувається з поглинанням теплоти (ендотермічно), то $\Delta H > 0$, $\Delta H/RT^2 > 0$. Очевидно, що із зростанням температури буде збільшуватися константа рівноваги. Екзотермічні реакції протікають з виділенням теплоти; для них $\Delta H < 0$, $\Delta H/RT^2 < 0$ і K_p зменшується при збільшенні температури.



Малюнок 3.18 Залежність константи рівноваги від температури

Таким чином, рівняння (3.65) і (3.66) дозволяють якісно оцінити залежність константи рівноваги від температури. Для кількісної оцінки впливу температури на константу рівноваги рівняння ізобари (ізохори) необхідно інтегрувати в певному інтервалі температур $T_1 - T_2$.

Для інтегрування перше за все розділимо змінні

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (3.67)$$

Для інтегрування необхідно знати залежність теплового ефекту (ентальпії реакції) ΔH від температури. Ця залежність, як відомо, відображена в законі Кірхгофа

$$d(\Delta H) = \Delta C_p dT \quad (2.45)$$

В залежності від величини температурного інтервалу та бажаної простоти та точності розрахунків можливі такі варіанти:

1) якщо температурний інтервал невеликий, а велика точність розрахунків необов'язкова, то можна знехтувати температурною залежністю теплоємності від температури, тобто вважати $\Delta C_p = 0$. В цьому випадку згідно з (2.45)

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = 0 \Rightarrow \Delta H = \text{const.}$$

Підставимо це в (3.67) і одержимо

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}, \quad (3.68)$$

після інтегрування маємо
$$\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \quad (3.69)$$

де K_{p2} і K_{p1} – константи рівноваги при температурах T_2 і T_1 відповідно.

2) Якщо треба підвищити точність розрахунків, можна вважати (з певною погрішністю), що $\Delta C_p = \text{const}$. Тоді рівняння Кірхгофа (2.45) після інтегрування виглядатиме

$$\Delta H = \Delta C_p T + B_1, \quad (3.70)$$

де B_1 – константа інтегрування. Аби знайти величину B_1 , підставимо в це рівняння $T = 0$, тоді $\Delta H_0 = B_1$ і

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta C_p T. \quad (3.71)$$

Тут ΔH_0 – тепловий ефект при температурі 0 К.

Підставимо одержаний вираз (3.71) в рівняння ізобари (3.67)

$$d \ln K_p = \left(\frac{\Delta H_0}{RT^2} + \frac{\Delta C_p}{RT} \right) dT, \quad (3.72)$$

що після інтегрування дасть

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta C_p}{R} \ln T + B_2, \quad (3.73)$$

де B_2 – константа інтегрування; її можна знайти, якщо знати величину константи рівноваги при якій-небудь температурі.

3) найбільш точні розрахунки можна одержати, якщо приймати до уваги залежність зміни теплоємностей в результаті реакції від температури згідно з рівнянням (2.51)

$$\Delta C_p = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \Delta a_{-2} T^{-2}. \quad (2.51)$$

Підставимо цей вираз в (2.45)

$$d\Delta H = (\Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \Delta a_{-2} T^{-2}) dT. \quad (3.74)$$

Після інтегрування

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta a_0 T + \frac{1}{2} \Delta a_1 T^2 + \frac{1}{3} \Delta a_2 T^3 - \Delta a_{-2} T^{-1}. \quad (3.75)$$

Підставимо одержаний вираз (3.75) в рівняння ізобари (3.67)

$$d \ln K_p = \left(\frac{\Delta H_0}{RT^2} + \frac{\Delta a_0}{RT} + \frac{\Delta a_1}{2R} + \frac{\Delta a_2 T}{3R} - \frac{\Delta a_{-2}}{RT^3} \right) dT, \quad (3.76)$$

що після інтегрування дасть

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a_0}{R} \ln T + \frac{\Delta a_1 T}{2R} + \frac{\Delta a_2 T^2}{6R} + \frac{\Delta a_{-2} T^{-2}}{2R} + B_3, \quad (3.77)$$

де B_3 – константа інтегрування, її значення знаходять, якщо відома величина константи рівноваги при будь-якій температурі.

3.2.9 Визначення константи рівноваги

Знання константи рівноваги дуже важливо з практичної точки зору – воно дає змогу визначення оптимальних параметрів технологічного процесу. Так, наприклад, якщо константа рівноваги дуже мала, то вихід кінцевих речовин теж малий (реакція в прямому напрямку практично не відбувається) і немає сенсу шукати каталізатор і розробляти технологію промислового здійснення реакції.

Існують два методи знаходження константи рівноваги:

- 1 термодинамічний метод (метод розрахунків);
- 2 метод експериментального визначення.

Метод експериментального визначення вимагає великих матеріальних витрат, забирає багато часу і часто є просто неможливим, хоча є фундаментальним і необхідним. Тому особливе значення має термодинамічний метод. Цей метод відносно простий, легко комп'ютеризується, дає досить непогані ре-

зультати, якщо є надійна довідкова база. Частіше всього цей метод спирається на рівняння ізотерми хімічної реакції. В цьому випадку

$$\Delta G^0_T = \Delta nRT \ln 101325 - RT \ln K_p \quad (3.56)$$

звідки
$$\ln K_p = \frac{\Delta nRT \ln 101325 - \Delta G^0_T}{RT} \quad (3.78)$$

де ΔG^0_T – енергія Гіббса при температурі T .

Задача пошуку константи рівноваги таким чином зводиться до пошуку величини енергії Гіббса реакції для температури T . Знайти ΔG^0_T можна такими способами:

1) За енергіями Гіббса речовин-учасників реакції

$$\Delta G^0_T = (c\Delta G^0_{T(C)} + d\Delta G^0_{T(D)}) - (a\Delta G^0_{T(A)} + b\Delta G^0_{T(B)}). \quad (2.103)$$

Частіше всього це рівняння використовують для обчислення стандартної енергії Гіббса ΔG^0_{298} , з урахуванням того, що стандартні енергії Гіббса простих речовин дорівнюють нулю.

2) За енергіями Гіббса кількох стадій реакції:

$$\Delta G^0_T = \Delta G^0_{T(1)} + \Delta G^0_{T(2)} + \Delta G^0_{T(3)} + \dots + \Delta G^0_{T(i)}, \quad (3.79)$$

де $\Delta G^0_{T(i)}$ – енергія Гіббса i -тої стадії реакції.

3) За тепловими ефектами і ентропіями речовин-учасників реакції в стандартних умовах:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T \Delta S^0_T. \quad (2.96)$$

Знаючи з рівнянь (2.45) та (2.76), що

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (2.45)$$

та
$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT, \quad (2.76)$$

підставимо ці вирази в (2.96) і одержимо

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \Delta S^0_{298} - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (3.80)$$

Тут ΔH^0_T – тепловий ефект (ентальпія) реакції при температурі T ;

ΔH^0_{298} – тепловий ефект (ентальпія) реакції при температурі 298 К;

ΔS^0_T – ентропія реакції при температурі Т;

ΔS^0_{298} – ентропія реакції при температурі 298 К;

ΔC_p – зміна теплоємності в результаті реакції.

3) За методом Гьомкіна – Шварцмана

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T \Delta S^0_{298} - T(M_0 \Delta a_0 + M_1 \Delta a_1 + M_2 \Delta a_2 + M_{-2} \Delta a_{-2}), \quad (3.81)$$

де M_0, M_1, M_2, M_{-2} – сталі, які не залежать від природи речовин, але залежать від температури, їх значення наведені в довідниках з термодинаміки;

$\Delta a_0, \Delta a_1, \Delta a_2, \Delta a_{-2}$ – зміна коефіцієнтів в рівнянні залежності теплоємності від температури (див рівняння (2.52) – (2.55)).

4) Константу рівноваги наближено можна знайти за методом Володимирова

$$\lg K_T = \frac{\Delta M}{T} + \Delta N,$$

де ΔM та ΔN – сталі реакції, які обчислюють за рівняннями

$$\Delta M = (cM_C + dM_D) - (aM_A + bM_B),$$

$$\Delta N = (cN_C + dN_D) - (aN_A + bN_B).$$

Сталі M_i та N_i для речовин А, В, С, D наведено в довідниках; стехіометричні коефіцієнти **a**, **b**, **c**, та **d** беруть з рівняння реакції.

Існують також інші методи розрахунків константи рівноваги реакції.

Серед кількох експериментальних методів визначення константи рівноваги реакції відзначимо два:

1) Метод електрорушійної сили. Метод засновано на вимірюванні ЕРС гальванічного елемента, яка зв'язана з константою рівноваги співвідношенням

$$\lg K_a = \frac{zFE}{RT}, \quad (3.82)$$

де **E** електрорушійна сила, **F** – константа Фарадея, **z** – кількість електронів, що приймають участь в електродному процесі, **R** – універсальна газова стала, **T** – абсолютна температура.

2) Метод визначення складу рівноважної суміші. Визначені таким чином рівноважні концентрації або парціальні тиски підставляють в формули (3.39 або 3.41). Це метод прямий, найбільш бажаний, але практично дуже складний і з багатьох причин не завжди можливий.

4 РОЗЧИНИ

4.1 Розчини неелектролітів

4.1.1 Загальна характеристика розчинів

Розчинами називають гомогенні термодинамічно стійкі системи, що складаються з двох і більшого числа компонентів, склад яких може змінюватися в межах, припустимих розчинністю.

Розрізняють газоподібні, рідкі і тверді розчини. Газоподібні розчини – це суміші газів. Рідкі розчини – це суміші рідин (чи розчини твердих речовин і газів у рідинах). Тверді розчини являють собою тверді фази, які утворюються при охолодженні рідких розплавів.

На практиці в металургії найбільш часто приходиться зустрічатися з рідкими і твердими розчинами. У розчині звичайно розрізняють розчинник і розчинену речовину, хоча з точки зору термодинаміки всі складові розчину однакові. Розчинником прийнято вважати ту речовину, що має в розчині в більшій кількості. Умовимося, що надалі параметри розчинника будемо позначати індексом А, а розчинених речовин – В, С і т.д. Для утворення рідкого розчину як розчинник застосовують чи воду різні органічні розчинники: спирти, кетони, кислоти, ефіри. Важливою характеристикою розчину є його склад і концентрація компонентів.

4.1.2 Способи вираження концентрації розчинів

а) Масова частка ω_i – відношення маси компонента, що міститься в системі, до загальної маси розчину (безрозмірна величина)

$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum m_i} \quad (4.1)$$

Сума масових часток компонентів розчину дорівнює одиниці

$$\sum \omega_i = 1.$$

б) Масовий відсоток $\% \omega_i$ – відсоткове відношення маси компонента, що міститься в системі, до загальної маси розчину:

$$\% \omega_i = 100 \frac{m_i}{\sum m_i} (\%). \quad (4.2)$$

в) Мольна частка x_i – відношення кількості речовини компонента, що міститься в даній системі, до загального числа молів системи (безрозмірна величина)

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}. \quad (4.3)$$

Сума мольних часток компонентів розчину дорівнює одиниці $\sum x_i = 1$.

г) Мольний відсоток $\% x_i$ – відсоткове відношення кількості речовини компонента, що міститься в даній системі, до загального числа молів системи

$$\% x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} (\%). \quad (4.4)$$

д) Об'ємна частка φ_i – відношення об'єму компонента, що міститься в системі, до загального об'єму системи (безрозмірна величина)

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V}. \quad (4.5)$$

е) Молярна концентрація (або молярність) C – відношення кількості молів розчиненої речовини V до об'єму розчину

$$C_B = \frac{n_B}{V} = \frac{m_B}{M_B V} \text{ (моль/л)}. \quad (4.6)$$

де n_B , m_B , M_B , – число молів, маса та мольна маса розчиненої речовини; V – об'єм розчину.

Наприклад, якщо говорять, що розчин дволярний, те під цим розуміють розчин, який містить 2 моля розчиненої речовини в 1 літрі розчину. Часто, особливо на етикетках пляшок з розчинами, молярність позначають скорочено таким чином: 2М H_2SO_4 – йдеться про дволярний розчин сірчаної кислоти.

є) Моляльна концентрація (або моляльність) C_m – число молей компонента в 1 кг (1000 г) розчинника:

$$C_m = \frac{1000 n_B}{m_A} = \frac{1000 m_B}{M_B m_A} \quad (\text{моль/кг розчинника}). \quad (4.7)$$

де n_B , m_B , M_B , – число молів, маса та мольна маса розчиненої речовини; m_A – маса розчинника в грамах.

Наприклад, якщо говорять, що розчин одномоляльний, те під цим розуміють розчин, утворений розчиненням 1 моль речовини в 1 кг розчинника.

ж) Нормальна концентрація (нормальність) C_n – відношення кількості еквівалентів розчиненої речовини B до об'єму розчину

$$C_n = \frac{n_{eB}}{V} = \frac{m_B}{E_B V} \quad (\text{екв/л}). \quad (4.8)$$

де n_{eB} , m_B , E_B , – число еквівалентів, маса та еквівалентна маса розчиненої речовини; V – об'єм розчину. Слід зазначити, що назва “нормальність” застаріла, хоча і використовується часто; в сучасній термінології слід називати цю концентрацію “мольна концентрація еквівалентів”. Скорочене позначення: (наприклад) 0,5н КОН – йдеться про 0,5-нормальний розчин КОН. Ця концентрація дуже часто використовується в аналітичній хімії, особливо в об'ємному аналізі.

Еквівалентна маса речовини – це маса хімічного еквівалента цієї речовини, вона дорівнює добутку фактора еквівалентності $f_{\text{екв}}$ на мольну масу M речовини. Наприклад, еквівалентна маса KMnO_4 в кислому середовищі, відповідно до реакції $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, запишеться так:

$$E_{\text{KMnO}_4} = f_{\text{екв}} M_{\text{KMnO}_4} = \frac{1}{5} M_{\text{KMnO}_4} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г/моль}.$$

Фактор еквівалентності $f_{\text{екв}}$ – це число, що позначає, яка частка мольної маси речовини B еквівалентна одному іону водню в даній кислотно-основній реакції чи одному електрону в даній окислювально-відновній реакції. Його розраховують на підставі стехіометрії даної реакції. Наприклад, у вищенаведеній реакції беруть участь п'ять електронів, тому $f_{\text{екв}(\text{KMnO}_4)} = 1/5$.

В металургії розчинність газу в металі можна визначити кількістю літрів газу, приведенного до нормальних умов ($P = 101325 \text{ Па}$ і $T = 273 \text{ К}$), розчиненого в 100 кг металу:

$$V_i = 100 \frac{\bar{V}_i}{m}, \quad (4.9)$$

де V_i – розчинність газу в 100 кг металу, нл· 100^{-1} ·кг $^{-1}$; \bar{V}_i – розчинність газу і у $m \text{ кг}$ металу.

4.1.3 Сучасні уявлення про природу розчинів і механізм розчинення

Рідкі розчини по природі і властивостям дуже різноманітні, у зв'язку з чим важко створити єдину кількісну теорію, що описує поведінку різних розчинів. У ході розвитку науки були висловлені дві точки зору на природу розчинів: фізична і хімічна.

Відповідно до фізичної теорії (С. Арреніус, В. Оствальд, Я. Вант-Гофф), процес розчинення розглядають як рівномірний розподіл часток розчиненої речовини по всьому об'єму розчинника. Розчинник приймають за індиферентне середовище.

Хімічна теорія (Д. І. Менделєєв, І. А. Каблуков, М. С. Курнаков) розглядає розчини як системи, утворені частинками розчинника, розчиненого речовини і нестійких хімічних сполук, що утворюються між ними за рахунок водневого зв'язку чи електростатичних сил взаємодії.

Сучасна теорія розчинів, поєднуючи фізичну і хімічну точки зору, розглядає процес розчинення як взаємодію між частинками різної полярності. Полярність молекул виражається в тім, що в силу нерівномірного розподілу електричних зарядів в одній частині молекули можуть переважати позитивні заряди, а в іншій – негативні. Полярність молекули кількісно характеризують електричним моментом диполя.

Полярними і неполярними можуть бути розчинники і розчинені речовини. Полярними розчинниками є кислоти, спирти, ефіри, кетони, і ін. Найбільший момент диполя має вода ($\mu = 0,61 \cdot 10^{-29} \text{ Кл}\cdot\text{м}$) і в силу цього вода є добрим

розчинником різних полярних сполук. Встановлено, що неполярні речовини в полярних розчинниках розчиняються погано, а в неполярних (вуглеводні, сірковуглець, CCl_4) добре.

Механізм розчинення твердих речовин у рідинах можна уявити у вигляді трьох стадій: 1) орієнтація полярних молекул розчинника навколо частинок розчиненої речовини, утворення іон-дипольного зв'язку; 2) розрив зв'язків у речовині, що розчиняється, тобто руйнування кристалічної ґратки; 3) сольвація іонів в розчині, тобто утворення сполук між розчинником і розчиненою речовиною.

На першій і другій стадіях розчинення енергія витрачається, на третьої – виділяється. Від співвідношення величин енергії зазначених процесів залежить сумарна теплота розчинення. Процес розчинення може бути як екзотермічним, так і ендотермічним.

4.1.4 Термодинамічна і молекулярно-кінетична умови утворення розчину

Утворення розчину з компонентів являє собою самодовільний процес, який відбувається у відкритій системі під впливом двох зовнішніх факторів (тиску і температури). Такий процес супроводжується зменшенням енергії Гіббса. Зміна енергії Гіббса при утворенні ідеального розчину виражають рівнянням

$$\Delta G_{\text{утв}} = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B), \quad (4.10)$$

в якому мольні частки x_A і x_B менше одиниці. Отже, $\ln x_A$, $\ln x_B$ та $\Delta G_{\text{утв}}$ – негативні величини. Знак $\Delta G_{\text{утв}}$ вказує на термодинамічну можливість самодовільного утворення розчину.

Зміна ентропії при утворенні ідеального розчину виражають рівнянням

$$\Delta S_{\text{утв}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B), \quad (4.11)$$

Оскільки величина $\ln x$ негативна, то $\Delta S_{\text{утв}}$ – позитивна величина. Це говорить про те, що змішання речовин при утворенні розчину супроводжується зростанням неупорядкованості (хаотичності).

Таким чином, термодинамічними умовами утворення розчинів є зменшення енергії Гіббса і збільшення ентропії.

Молекулярно-кінетична умова утворення розчину визначається процесом дифузії частинок розчиненої речовини в розчині, зміною структури розчинника і міжмолекулярною взаємодією. Процес дифузії обумовлений різницею концентрацій речовин у різних частинах об'єму розчину. Дифузія відбувається доти, поки не зрівняється концентрація по всьому об'єму розчину. Самовільний процес розчинення відбувається до утворення насиченого розчину. У насиченому розчині встановлюється рівновага, в якій хімічний потенціал індивідуальної речовини, що розчиняється, дорівнює хімічному потенціалу цієї речовини в розчині. З молекулярно-кінетичної точки зору, розчин стає насиченим, коли швидкість, з якою частинки відриваються від поверхні твердої речовини і переходять в розчин, дорівнює швидкості осідання часток з розчину на тій же поверхні. При утворенні будь-якого рідкого розчину змінюється структура розчинника, з'являється нова структура з іншим розташуванням частинок. У зв'язку з цим змінюються і сили міжмолекулярної взаємодії.

Задача загальної теорії розчинів полягає у встановленні кількісних залежностей властивостей розчинів від складу і властивостей його компонентів. Одним з найбільш важливих рівнянь, що показують наявність таких залежностей, є рівняння Гіббса – Дюгема.

4.1.5 Парціальні мольні величини. Рівняння Гіббса – Дюгема

Властивості розчинів, як і інших систем, поділяють на інтенсивні (не залежні від маси) і екстенсивні (залежні від маси). Якщо маси всіх компонентів розчину (розчинника і розчинених речовин) збільшити в n раз при сталих температурі і тиску, то інтенсивні властивості розчину (концентрація, густина, в'язкість) не змінюються, а екстенсивні властивості (об'єм, теплоємність, внутрішня енергія, ентальпія) зростуть також у n раз. Якщо система складається з одного компоненту, тобто є індивідуальною речовиною, то його стан характеризують мольними величинами екстенсивних властивостей (мольним об'ємом,

мольною теплоємністю, мольною внутрішньою енергією і т.д.), які не залежать від маси. Якщо система складається з двох (і більше) компонентів (наприклад, розчин), то мольні величини екстенсивних властивостей кожного компонента залежать від маси всіх компонентів, тобто від складу розчину. Тому для характеристики стану багатоконпонентних систем застосовують парціальні мольні величини. Щоб розкрити їх суть, припустимо, що розчин складається з n_1, n_2, \dots, n_i числа молів окремих компонентів (загальне число компонентів i). Якщо в такий розчин ввести 1 моль першого компонента при сталих температурі і тиску, то

екстенсивна властивість (z) зміниться на величину

$$\left(\frac{\partial z}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_1, \dots, n_{(i-1)}} = \bar{z}_i, \quad (4.12)$$

де \bar{z}_i – парціальна мольна величина екстенсивної властивості (в якості z можуть бути G, A, H, U, V і ін.), $n-1$ означає сталість числа молей усіх компонентів, крім одного, тобто сталість складу.

Склад можна вважати сталим, коли додається 1 моль одного компонента до дуже великої кількості розчину.

Як видно, парціальна мольна величина екстенсивної властивості (i -го компоненту) – це зміна екстенсивної властивості всієї системи при зміні вмісту i -го компонента на 1 моль за умови сталості зовнішніх факторів і вмісту всіх інших компонентів. Наприклад, парціальними молярними величинами i -го компонент можуть бути

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_1, \dots, n_{(i-1)}} = \bar{G}_i, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_1, \dots, n_{(i-1)}} = \bar{H}_i, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_1, \dots, n_{(i-1)}} = \bar{V}_i \text{ і т.і.} \quad (4.13)$$

Припустимо, що в систему з великою масою вводять нескінченно малі кількості кожного компонента dn_1, dn_2, \dots, dn_i . При такій умові склад і парціа-

льні мольні величини екстенсивних властивостей (наприклад, G_i) залишаються сталими, однак загальна властивість всієї системи змінюється. Тому

$$dG = \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \dots \bar{G}_i dn_i . \quad (4.14)$$

Інтегрування цього рівняння від нуля до n дає рівняння Гіббса – Дюгема:

$$G = \bar{G}_1 n_1 + \bar{G}_2 n_2 + \dots \bar{G}_i n_i , \quad (4.15)$$

$$\text{або } G = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \mu_i dn_i . \quad (4.16)$$

Значення парціальної мольної енергії Гіббса чи Гельмгольца (\bar{G} чи \bar{A}) є одночасно хімічним потенціалом μ . Слід зазначити, що парціальна мольна величина є не властивістю розчину, а зміною властивості в результаті додавання до нього 1 моль компонента при сталих тиску, температурі і складі.

З рівняння Гіббса – Дюгема (4.15) випливає, що екстенсивна властивість усього розчину складається з добутків парціальних молярних величин цієї властивості окремих компонентів на число молів кожного компонента розчину.

4.1.6 Ідеальні розчини. Закони ідеальних розчинів

Ідеальними називають розчини, утворені компонентами, у яких сили взаємодії між однорідними і різнорідними молекулами однакові.

Наприклад, у розчині, що складається з компонентів А і В, сили взаємодії між молекулами А – А, В – В і А – В однакові.

В ідеальних розчинах властивості окремих компонентів не відрізняються від їхніх властивостей у чистому індивідуальному вигляді, тому природа ідеальних розчинів досить проста. Їх поведінку точно описують закони Вант-Гоффа і Рауля, які називають законами ідеальних розчинів.

4.1.6.1 Осмос і осмотичний тиск. Закон Вант-Гоффа

Як було зазначено вище, процес дифузії частинок розчиненої речовини в розчині є молекулярно-кінетичною умовою утворення розчину. З процесом дифузії зв'язане явище осмосу.

Якщо посудину розділити на два відділення напівпроникною перегородкою, яка пропускає молекули розчинника і не пропускає молекули розчиненої речовини, а потім в одне відділення налити розчин, а в інший – чистий розчинник чи розчин з меншою концентрацією, то розчинник буде переходити з відділення з меншою концентрацією у відділення з більшою концентрацією.

Процес одnobічної дифузії розчинника через напівпроникну перегородку від розчину з меншою концентрацією розчиненої речовини до розчину з більшою концентрацією називають осмосом.

Для вивчення процесу осмосу застосовують прилад, зображений на рисунку 4.1.

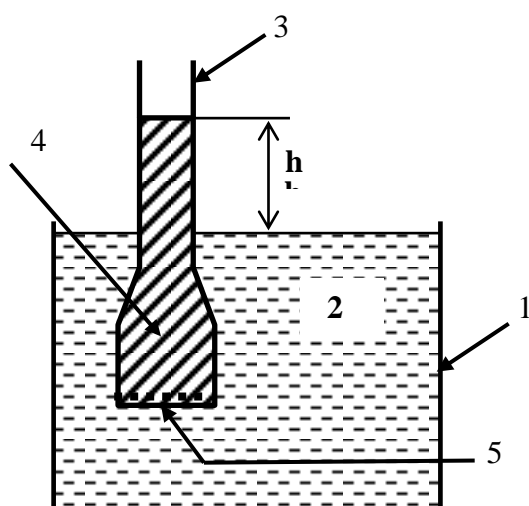


Рисунок 4.1 Осмометр: 1 – зовнішня посудина; 2 – розчинник чи розведений розчин; 3 – внутрішня посудина; 4 – концентрований розчин; 5 – напівпроникна перегородка

Зовнішню посудину 1 заповнюють водою 2, внутрішню 3 – розчином якої-небудь речовини 4. Дно внутрішньої посудини з трубкою роблять з напівпроникної мембрани 5, у якості якої може служити целофан, віскоза і різні плівки з високомолекулярних речовин. Молекули розчинника можуть переходити через мембрану в обох напрямках, однак переважно спостерігається перехід (дифузія) із зовнішньої посудини у внутрішню, тому рівень рідини в трубці поступово підвищується. Це призводить до збільшення гідростатичного тиску на розчин у внутрішній посудині, що збільшує швидкість переходу води з внутрішньої посудини в зовнішню. Нарешті, при деякій висоті (h) стовпа розчину в трубці швидкості дифузії води з зовнішньої посудини у внутрішню і назад зрівняються і підйом рідини в трубці припиниться.

Тиск, яке потрібно прикласти в процесі осмосу до розчину, щоб привести його рівень до рівня чистого розчинника, називають осмотичним тиском.

Осмотичний тиск не залежить від природи мембран і речовини, а залежить від концентрації розчину і може бути великим. Наприклад, розчин цукру при температурі 293 К концентрації 6 % має осмотичний тиск $4,36 \cdot 10^5$ Па, морська вода – $2,83 \cdot 10^6$ Па. У клітках тварин осмотичний тиск досягає 300 кПа. Явище осмосу має величезне значення для життєдіяльності тваринних і рослинних організмів.

Аналізуючи результати вивчення осмотичного тиску різних розчинів, Я. Вант-Гофф (1887) прийшов до висновку, що розчинена речовина в дуже розведеному розчині поводить себе подібно тому, як якби вона знаходилась в газоподібному стані за тих самих умов. Звідси випливає, що до розведених розчинів можна застосувати рівняння стану ідеальних газів. Стосовно до розчинів це рівняння має вигляд

$$\pi V = nRT, \quad (4.17)$$

де π – осмотичний тиск; V – об'єм розведеного розчину; n – число молів розчиненої речовини; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура.

Розв'язавши рівняння (4.17) відносно π і замінивши n/V на C , одержують вираз, який називають законом Вант-Гоффа:

$$\pi = CRT, \quad (4.18)$$

де C – концентрація розчиненої речовини, (для дуже розведених розчинів молярна концентрація C може бути замінена на моляльну C_m).

Як видно з рівняння (4.18), осмотичний тиск знаходиться в прямолінійній залежності від концентрації. Лінійна залежність $\pi = f(C)$ для більшості розчинів неелектролітів дотримується при концентраціях менше ніж 10^{-2} моль/л.

4.1.6.2 Закон Рауля

Аналізуючи результати вимірів тиску насиченої пари розчинів нелетучих речовин, Ф. М. Рауль (1848) знайшов важливу закономірність:

тиск насиченої пари даного компонента над розчином дорівнює тиску насиченої пари цього компонента в чистому стані, помноженому на його мольну частку в розчині:

$$P_i = P_i^0 x_i, \quad (4.19)$$

де P_i – тиск насиченої пари даного компонента над розчином; P_i^0 – тиск насиченої пари цього компонента в чистому стані; x_i – мольна доля даного компонента в розчині. Ця залежність зветься законом Рауля.

Закон Рауля можна пояснити в такий спосіб. Нехай рідина при деякій температурі має тиск насиченої пари P_i^0 . При розчиненні в ній речовини В тиск пари при тій же температурі понизиться і стане рівним P_i . Зменшення тиску пари зв'язано зі зменшенням мольної частки рідини А (розчинника) від 1 до x_i , що призводить до зменшення кількості молекул А, що переходять у пару. Оскільки сили взаємодії молекул А – А, В – В і А – В однакові, то число молекул, що переходять у пару, зменшиться пропорційно зниженню мольної частки речовини А в розчині.

Якщо ідеальний розчин складається з двох летучих компонентів, то закон Рауля буде справедливий як для розчинника, так і для розчиненої речовини. Якщо пара має властивості ідеального газу, то

$$P_A = P_A^0 x_A; P_B = P_B^0 x_B. \quad (4.20)$$

З цих рівнянь випливає, що парціальний тиск пари кожного компонента над ідеальним рідким розчином є лінійною функцією його мольної частки в розчині. Загальний тиск пари над ідеальним розчином дорівнює сумі парціальних тисків окремих компонентів. Для бінарного розчину, за законом Дальтона,

$$P = P_A + P_B \quad (4.21)$$

Після підстановки в (4.21) величин $P_A + P_B$ із (4.20), одержуємо

$$P = P_A^0 x_A + P_B^0 x_B, \quad (4.22)$$

або з урахуванням того, що $x_A + x_B = 1$,

$$P = P_A^0(1 - x_B) + P_B^0 x_B. \quad (4.23)$$

Після невеликих перетворень одержимо

$$P = P_A^0 + x_B(P_B^0 - P_A^0). \quad (4.24)$$

За сталої температури тиск пари над ідеальним рідким розчином є лінійною функцією концентрації розчину. Залежність загального тиску пари і парціальних тисків пари окремих компонентів від складу ідеального розчину представлена на рисунку 4.2.

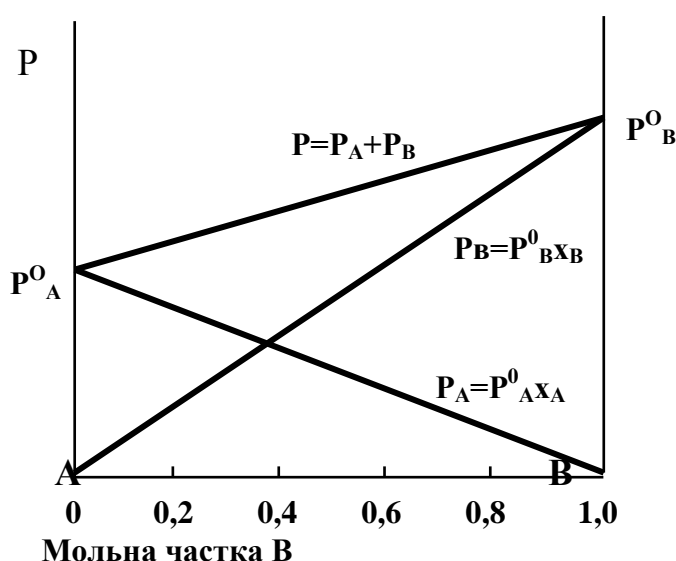


Рисунок 4.2 Залежність загального і парціального тиску пари компонентів від складу ідеального розчину

4.1.6.3 Гранично розведені розчини. Закон Генрі

Гранично розведеними називають такі розчини, у яких мольна частка розчиненої речовини $x_B < 0,005$, отже, мольна частка розчинника x_A близька до одиниці. У зв'язку з цим сили, що утримують молекули розчинника в розчині, мало відрізняються від тих же сил у чистому розчиннику. Закон Рауля в цьому випадку застосуємо до розчинника і виразимо рівнянням

$$P_A = P_A^0 x_A \quad (4.25)$$

Парціальний тиск насиченої пари розчинника над розчином дорівнює тиску насиченої пари чистого розчинника при тій же температурі, помноженому на мольну частку розчинника в розчині. Однак поведінка розчиненої

речовини в гранично розведеному розчині не підкоряється закону Рауля (і іншим законам ідеальних розчинів). Це виражається в тому, що тиск насиченої пари лінійно залежить від концентрації розчиненої речовини, але пряма лінія не збігається з лінією, що відповідає закону Рауля. Тиск пари розчиненої речовини підкоряється закону Генрі

$$P_B = K_B x_B, \quad (4.26)$$

де x_B – мольна частка розчиненої речовини; K_B – константа з розмірністю тиску, називана коефіцієнтом (константою) Генрі. Ця формула є аналітичним виразом закону Генрі:

парціальний тиск пари розчиненої речовини пропорційний її мольній частці.

Закон Генрі для ідеальних розчинів виконується при всіх концентраціях і має вигляд:

$$P_B = P_B^0 x_B \quad (4.20)$$

тобто для ідеального розчину коефіцієнт Генрі дорівнює тиску пари чистого компонента. Для гранично розведених розчинів $K_B \neq P_B^0$ і визначається з дослідних даних шляхом дослідження залежності $P_B = f(x_B)$.

Гранично розведені розчини мають винятково важливе значення в розвитку теорії розчинів. Основні закономірності ідеальних розчинів були відкриті при роботі з гранично розведеними розчинами. Гранично розведені розчини мають колигативні властивості, що широко використовуються в практиці.

При опису явища осмосу і рівноваг у системі рідина – пара було відзначено, що осмотичний тиск і зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином не залежать від природи розчинника і розчиненої речовини, а визначаються тільки концентрацією.

Властивості розчинів, що не залежать від природи розчиненої речовини, а визначаються числом частинок у розчині, називаються колигативними властивостями. До колигативних властивостей відносять осмотичний тиск, зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином, а також підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчинів.

4.1.7 Зниження тиску насиченої пари розчинника

Для розчину з двох компонентів А і В сума молярних часток $x_A + x_B = 1$. Отже, $x_A = 1 - x_B$. Підставивши цей вираз в (4.25), одержимо

$$P_A^0 - \frac{P_A}{P_A^0} = x_B \quad \text{або} \quad \frac{\Delta P}{P_A^0} = x_B \quad (4.27)$$

Відносне зниження тиску $\frac{\Delta P}{P_A^0}$ насиченої пари розчинника над розведеним розчином нелетучої речовини дорівнює молярній частці розчиненої речовини.

Вираз (4.27) часто називають другою формою закону Рауля.

Обидві форми закону вказують на те, що зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином не залежить від природи розчинника і розчиненої речовини, а визначається лише концентрацією останнього.

4.1.8 Підвищення температури кипіння розчинів

Закон Рауля справедливий для будь-якої температури.

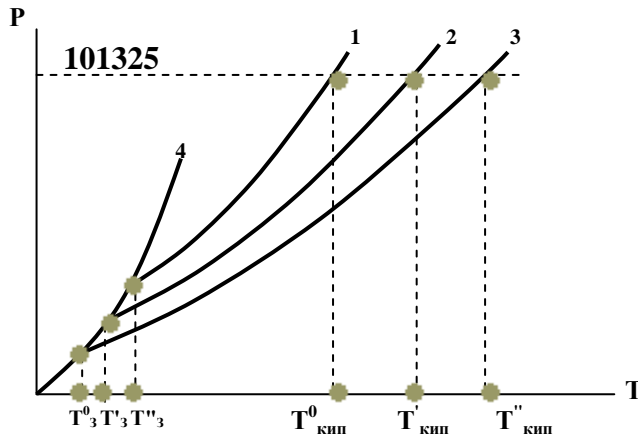


Рисунок 4.3 Залежність тиску насиченої пари розчинника від температури для розчинів різних концентрацій: 1,2,3 – над рідкою фазою; 4 – над твердою фазою.

На мал. 5.3 представлені температурні залежності тиску насиченої пари розчинника над розчинником (крива 1) і тиск насиченої пари розчинника над розчинами різних концентрацій (криві 2 і 3). При цьому $x_A > x'_A > x''_A$, $x'_B < x''_B$. У всіх випадках рідка фаза знаходиться в рівновазі з паровою фазою. Кипіння настає коли тиск насиченої пари над рідиною дорівнює зовнішньому (атмосферному) тиску. Щоб знайти температури кипіння чистого розчинника і розчинів, досить знайти точки перетинання ізобари при $P^0 = 101325$ Па з кривими

1, 2, 3 і опустити перпендикуляри на вісь абсцис. Знайдені температури кипіння $T^0_{\text{кип}}$, $T'_{\text{кип}}$, $T''_{\text{кип}}$ вказують на те, що розчин кипить при більш високій температурі, ніж чистий розчинник ($T^0_{\text{кип}} < T'_{\text{кип}} < T''_{\text{кип}}$).

Різниця температур кипіння розчину і розчинника називають підвищенням температури кипіння розчину $\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T^0_{\text{кип}}$. Чим вище концентрація розчину (C_m), тим більше $\Delta T_{\text{кип}}$.

Кількісне співвідношення між $\Delta T_{\text{кип}}$ і моляльністю одержують з рівняння Клапейрона – Клаузіуса (3.21). Розділяють змінні рівняння і заміняють температуру T на температуру кипіння розчинника $T^0_{\text{кип}}$, нескінченно малі зміни температури dT і тиску dP – на кінцеві величини ΔT і ΔP . Отримують

$$\frac{\Delta P}{P_A^0} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{R(T^0_{\text{кип}})^2} \Delta T. \quad (4.28)$$

З урахуванням (4.27) можна записати

$$x_B = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{R(T^0_{\text{кип}})^2} \Delta T, \quad (4.29)$$

$$\text{звідки} \quad \Delta T_{\text{кип}} = \frac{R(T^0_{\text{кип}})^2 x_B}{\Delta H_{\text{вип}}}. \quad (4.30)$$

Для дуже розведених розчинів

$$x_B = \frac{1000 C_m}{M_A}. \quad (4.31)$$

Підставивши (4.31) в (4.30), маємо

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{R(T^0_{\text{кип}})^2 M_A}{1000 \Delta H_{\text{вип}}} C_m = \frac{R(T^0_{\text{кип}})^2}{1000 L_{\text{вип}}} C_m, \quad (4.32)$$

де $L_{\text{вип}} = \Delta H_{\text{вип}}/M_A$ – питома теплота випаровування розчинника.

Величину

$$\frac{R(T^0_{\text{кип}})^2}{1000 L_{\text{вип}}} = K_{\text{еб}} \quad (4.33)$$

називають ебуліоскопічною сталою розчинника. З урахуванням (4.33) рівняння (4.22) здобуває вигляд

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{еб}} \cdot C_m . \quad (4.34)$$

Якщо $C_m = 1$, то $K_{\text{еб}} = \Delta T_{\text{кип}}$.

Ебуліоскопічна стала розчинника чисельно дорівнює підвищенню температури кипіння розчину, який містить 1 моль розчиненої речовини в 1000 грамах розчинника, за умови, що розчин цієї концентрації має властивості ідеального і розчинена речовина не дисоціює і не асоціює.

4.1.9 Зниження температури замерзання розчинів

Температурою замерзання рідини є така температура, при якій тиск насиченої пари над кристалами твердої фази і над рідиною однаковий. Це рівність тисків відображає досягнутий системою стан рівноваги, в якому тверда фаза, рідина і пара можуть співіснувати нескінченний час. Щоб визначити температури замерзання чистого розчинника (T_z^0) і розчинів (T'_z, T''_z), необхідно знайти точки перетинання кривої залежності тиску насиченої пари розчинника над твердою фазою 4 із кривими залежності тиску насиченої пари розчинника над рідиною 1, 2, 3 і опустити перпендикуляр на вісь абсцис (рис. 4.3). Перехід твердої фази в пару характеризується мольною теплотою сублимації ($\Delta H_{\text{суб}}$). Вона більше мольної теплоти випаровування. Знайдені температури замерзання вказують на те, що розчин замерзає при більш низькій температурі, ніж чистий розчинник. Температура замерзання розчину тим нижче, чим більше його концентрація ($T_z^0 > T'_z > T''_z$).

Різниця температур замерзання розчинника і розчину називають зниженням температури замерзання розчину. Кількісну залежність зниження температури замерзання (ΔT_z) від моляльної концентрації розчину (C_m) можна також одержати з рівняння Клапейрона – Клаузіуса. Аналогічні зазначеним вище перетворення приводять до співвідношення

$$\Delta T_z = K_{\text{кр}} \cdot C_m . \quad (4.35)$$

Зниження температури замерзання розчину прямо пропорційно моляльності розчину. Коефіцієнт пропорційності (кріоскопічна стала)

$$K_{\text{кр}} = \frac{R(T_3^0)^2}{1000 L_{\text{пл}}} \quad (4.36)$$

залежить від природи розчинника і не залежить від природи розчиненої речовини. Вона визначається температурою замерзання розчинника (T_3^0), молярною теплотою плавлення ($\Delta H_{\text{пл}}$) чи питомою теплотою плавлення ($L_{\text{пл}}$) твердої фази розчинника, молярною масою розчинника (M_A). Якщо $C_m = 1$, то $K_{\text{кр}} = \Delta T_3$.

Кріоскопічна стала чисельно дорівнює зниженню температури замерзання одномолярного розчину за умови, що він залишається ідеальним, а розчинена речовина не асоціює і не дисоціює. Кріоскопічні сталі деяких розчинників представлені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1. Кріоскопічні сталі для деяких розчинників

Розчинник	T_3^0 , К	$K_{\text{кр}}$	Розчинник	T_3^0 , К	$K_{\text{кр}}$
Вода	273,16	1,86	Нітробензол	278,8	6,90
Діоксан	278,9	4,71	Фенол	313,2	7,80
Бензол	245,8	5,10	Камфора	451,2	49

4.1.10 Визначення молярної маси розчиненої речовини кріоскопічним, ебуліоскопічним чи осмотичним методом

Співвідношення (4.18), (4.34), (4.35) використовують для визначення молярної маси розчиненої речовини (M_B). Для такого визначення вибирають придатний розчинник з відомою кріоскопічною або ебуліоскопічною сталою. З маси розчинника m_A і розчиненої речовини m_B готують розведений розчин і точно вимірюють ΔT_3 (зниження температури замерзання), $\Delta T_{\text{кип}}$ (підвищення температури кипіння) чи π (осмотичний тиск). Найчастіше використовують кріоскопічний метод, тому що легко вимірити точну величину ΔT_3 .

Розрахунок молярної маси при використанні кріоскопічного методу роблять за формулою

$$M_B = K_{\text{кр}} \frac{1000 m_B}{m_A \Delta T_3}, \quad (4.37)$$

яку одержують заміною C_m в (4.35) на

$$C_m = \frac{1000 m_B}{M_B m_A} \quad (4.38)$$

Вимірюючи T_3 розчину і T_3^0 розчинника, знаходять $\Delta T_3 = T_3^0 - T_3$ і розраховують M_B .

Осмотичний метод застосовують в основному для визначення молярних мас високомолекулярних сполук (білків, полісахаридів і ін.). Для цього досить вимірити осмотичний тиск розчину відомої концентрації.

4.1.11 Неідеальні розчини. Хімічний потенціал компоненту в ідеальному і реальному розчині

Неідеальними (реальними) називаються розчини, утворені компонентами (А і В), для яких сили взаємодії між однорідними і різнорідними молекулами (А – А, В – В і А – В) неоднакові.

Реальні розчини не підкоряються законам ідеальних розчинів. Відхилення можуть бути як позитивними, так і негативними. Якщо тиск пари над реальним розчином більше, ніж над ідеальним розчином того ж складу, відхилення від закону Рауля називають позитивним, а якщо менше — негативним.

На мал. 4.4 приведені системи з позитивними і негативними відхиленнями від закону Рауля.

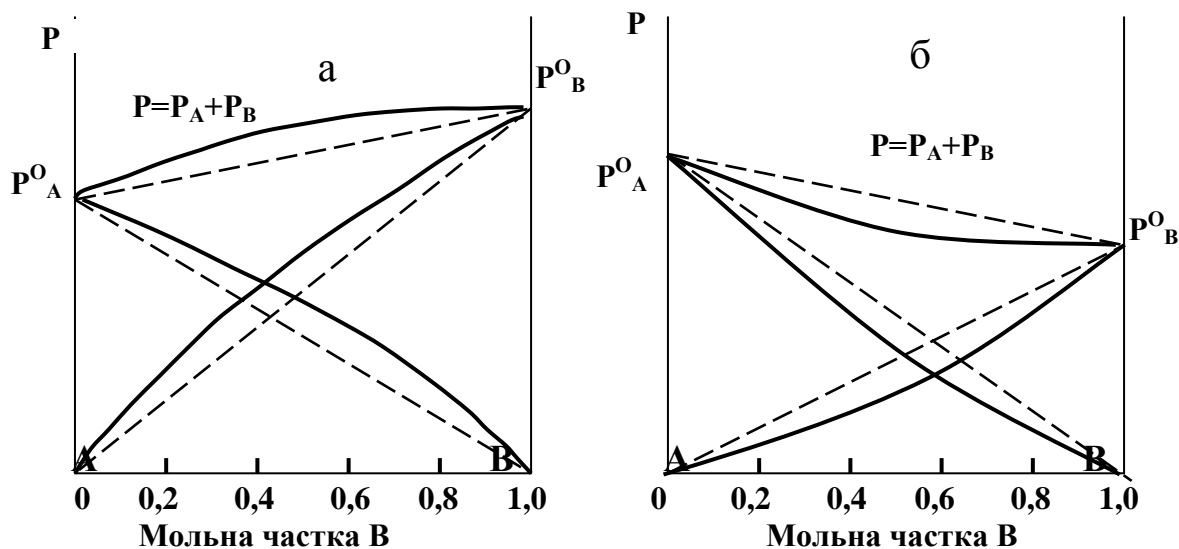


Рисунок 4.4. Системи з позитивними (а) і негативними (б) відхиленнями від закону Рауля

Знак і величина відхилення залежать від природи розчинника і розчиненої речовини. Позитивні відхилення виникають у тому випадку, коли енергія взаємодії різнойменних молекул (А–В) менше, ніж однойменних (А–А, В–В). У цьому випадку сила взаємодії між молекулами в розчині менше і вони легше переходять у пару. Утворення такого розчину супроводжується поглинанням теплоти та збільшенням об'єму. Прикладом може бути система гексан – спирт. Негативні відхилення спостерігаються тоді, коли енергія взаємодії різнойменних молекул більше, ніж енергія взаємодії однойменних молекул. Утворення такого розчину супроводжується виділенням теплоти та зменшенням об'єму. Приклад – система ефір – хлороформ.

Стосовно до неідеальних розчинів залишається вірним факт, що при утворенні розчину ΔG зменшується, а S збільшується (див. рівняння (4.10) і (4.11)). Однак залежність ΔG і S від тиску і температури і складу більш складна, ніж у випадку ідеальних розчинів. Неідеальні розчини утворюються з виділенням чи поглинанням теплоти, зміною об'єму і теплоємності, тому для неідеальних розчинів $\Delta H_{\text{утв}} \neq 0$, $\Delta V_{\text{утв}} \neq 0$. Різниця між функціями змішування ідеальних і неідеальних розчинів називають надлишковими функціями. У випадку ідеального розчину як розчинник, так і розчинена речовина підкоряються закону Рауля і при всіх концентраціях такого розчину можуть бути застосовані рівняння для хімічного потенціалу

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln x_A ; \mu_B = \mu_B^0 + RT \ln x_B \quad (4.38)$$

де x_A і x_B – мольна частка відповідно розчинника і розчиненої речовини; μ_A^0 і μ_B^0 – стандартний хімічний потенціал, що характеризує відповідно розчинник і розчинену речовину в індивідуальному (стандартному) стані (при $x_A = 1$ і $x_B = 1$).

У випадку неідеального розчину і розчинник, і розчинена речовина не підкоряються закону Рауля і до таких розчинів застосовують вирази для хімічного потенціалу розчинника і розчиненої речовини в такій формі

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \frac{P_A}{P_A^0} = \mu_A^0 + RT \ln a_A = \mu_A^0 + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A, \quad (4.40)$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln \frac{P_B}{P_B^0} = \mu_B^0 + RT \ln a_B = \mu_B^0 + RT \ln x_B + RT \ln \gamma_B, \quad (4.41)$$

де P_A^0 і P_B^0 – тиски насиченої пари над речовинами А і В в стандартному стані; P_A і P_B – тиски насиченої пари речовин А і В над розчином; a_A і a_B – активності речовин А і В, які дорівнюють P_A/P_A^0 і P_B/P_B^0 ; γ_A і γ_B – коефіцієнти активності.

Для розчинника в якості стандартного стану звичайно приймають стан чистої речовини, тобто вважають, що $x_A = a_A = 1$. В якості стандартного стану розчиненої речовини приймають стан в нескінченно розведеному розчині, коли активність розчиненої речовини дорівнює одиниці: $a_B = 1$.

4.2 Третій компонент у системі з двох взаємно нерозчинних рідин

4.2.1 Закон розподілу

Якщо в систему, що складається з двох взаємно нерозчинних рідин, додати третій компонент, то він розподілиться в них у певному рівноважному співвідношенні. Наприклад, якщо в посудину, що містить водяний і хлороформний шари, додати йод, те він буде розчинятися у воді і хлороформі доти, поки не установиться динамічна рівновага між фазами. При сталості температури і тиску умовою встановлення рівноваги буде рівність хімічних потенціалів третього (і-го) компонента в обох фазах:

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (4.42)$$

Якщо підставити в (4.42) вираження (4.40) для хімічного потенціалу, то вийде рівність

$$\mu_1^0 + RT \ln a_1 = \mu_2^0 + RT \ln a_2, \quad (4.43)$$

$$\text{відкіля} \quad \ln \frac{a_1}{a_2} = \frac{\mu_2^0 - \mu_1^0}{RT}, \quad (4.44)$$

де a_1 і a_2 – активності третього компонента в першій і другій фазах.

Оскільки стандартні хімічні потенціали третього компонента μ_1^0 і μ_2^0 є сталими, то сталим є і відношення активностей третього компонента у фазах, тобто

$$\frac{a_1}{a_2} = D \quad (4.45)$$

Рівняння (4.45) є загальним вираженням закону розподілу:

за сталої температури відношення рівноважних активностей третього компонента в двох взаємно нерозчинних рідинах є величина стала, вона називається термодинамічною константою розподілу.

Константа розподілу D залежить від температури і природи всіх речовин, що утворюють рівноважну систему, але не залежить від концентрації речовини, що розподіляється.

Закон розподілу виражається й іншими формулами. Наприклад,

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{C_1 \gamma_1}{C_2 \gamma_2} = K_D \frac{\gamma_1}{\gamma_2}, \quad (4.46)$$

де γ_1, γ_2 – коефіцієнти активності третього компонента у відповідних фазах.

Відношення рівноважних концентрацій третього компонента в двох взаємно нерозчинних рідинах при постійній температурі називається коефіцієнтом розподілу. Коефіцієнт розподілу K_D на відміну від термодинамічної константи розподілу D залежить не тільки від температури і природи компонентів системи, але і від іонної сили розчину, тому що від останньої залежать коефіцієнти активності γ_1 та γ_2 . Для розведених розчинів $C \rightarrow 0$, $\gamma_1 \rightarrow 1, \gamma_2 \rightarrow 1$, а $K_D \rightarrow D$.

Умовно прийнято виражати коефіцієнт розподілу відношенням рівноважної концентрації речовини, що розподіляється, в одній фазі (C_1) до його концентрації у другій фазі (C_2):

$$K_D = \frac{C_1}{C_2}. \quad (4.47)$$

В. Нернст і М. О. Шилов установили, що закон розподілу у формулах (4.45) – (4.47) можна застосовувати в тих випадках, речовина, що розподіляється, у кожній з рівноважних фаз знаходиться в однаковому молекулярному стані. При дисоціації чи асоціації речовини, що розподіляється, установлюється складна рівновага між простими й асоційованими молекулами чи іонами в межах кожної фази. Для цих випадків закон розподілу приблизно можна виразити рівнянням

$$K_D = \frac{C_1(1-\alpha_1)}{C_2(1-\alpha_2)}, \quad (4.48)$$

де α_1 , α_2 – ступені дисоціації чи асоціації речовини, що розподіляється, в кожній з фаз відповідно.

Вивчаючи відхилення від закону розподілу і використовуючи вираження (4.46) і (4.48), можна визначати коефіцієнти активності, ступінь дисоціації чи асоціації речовини, що розподіляється.

4.2.2 Екстракція

Екстракцією називають процес витягу речовини, розчиненої в одному розчиннику, іншим розчинником (екстрагентом), що не змішується з першим і краще розчиняє речовину, що витягається.

Екстракцію широко застосовують у металургії для видалення сірки і фосфору з рідкого металу. Екстракція заснована на законі розподілу: витяг речовини тим повніше, чим більше коефіцієнт його розподілу відрізняється від одиниці. Екстракція може бути однократною, коли екстрагент додається в один прийом, і дробною – додавання екстрагента проводиться порціями в кілька прийомів. Після додавання екстрагента, перемішування і відстоювання проводять поділ фаз і визначають масу витягнутої речовини яким-небудь аналітичним чи фізико-хімічним методом. Для оцінки ступеня витягу необхідно порівняти масу витягнутої речовини з теоретично можливою. Припустимо, що у розчині, об'єм якого V_1 м³, міститься m_0 кг речовини, що витягається однократно екстрагентом, об'єм якого V_2 м³. Після переходу в екстрагент маси m_2

речовини встановлюється рівновага з відповідними рівноважними концентраціями у двох рідких фазах:

$$C_1 = \frac{m_1}{V_1}; \quad C_2 = \frac{m_2}{V_2} = \frac{(m_0 - m_1)}{V_2},$$

де m_1 – маса речовини, що залишилася не екстрагованою в результаті однократної екстракції. Приймаючи коефіцієнти активності в обох фазах рівними одиниці, за законом розподілу (4.47) одержимо

$$K_D = \frac{C_2}{C_1} = \frac{(m_0 - m_1)V_1}{m_1 V_2},$$

відкіля

$$m_1 = m_0 \frac{V_1}{K_D V_2 + V_1}. \quad (4.49)$$

Аналогічно одержують рівняння для дробної екстракції:

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_1}{K_D V_2 + V_1} \right)^n, \quad (4.50)$$

де m_n – маса не екстрагованої речовини після n екстракцій; V_2 – об'єм кожної порції екстрагента; n – число екстракцій.

За допомогою рівнянь (4.49) і (4.50) розраховують теоретично можливу масу речовини, що екстрагується, як $m_0 - m_1$ і $m_0 - m_n$. Ступінь екстракції при однократній екстракції

$$\beta = \frac{m_e}{m_0 - m_1}, \quad (4.51)$$

при дробній екстракції

$$\beta = \frac{m'_e}{m_0 - m_n}, \quad (4.52)$$

де m_e і m'_e — експериментально знайдена маса екстрагованої речовини при однократній і багаторазовій (дробній) екстракції відповідно.

Після перетворення рівняння (4.50) одержують рівняння

$$m_e = m_0 \left[1 - \left(\frac{V_1}{K_D V_2 + V_1} \right)^n \right], \quad (4.53)$$

яке дозволяє визначити число екстракцій n , необхідне для заданої повноти витягу речовини, яка екстрагується а також оцінити ступінь екстракції при обраному числі екстракцій.

Порівняння рівнянь (4.49) і (4.50) приводить до висновку, що $m_1 > m_n$, тому що вираження в дужках – правильний дріб, а n – позитивне число. Отже, $m_0 - m_n > m_0 - m_1$ тобто. дробна (багатократна) екстракція вигідніше однократної. Однак при дробній екстракції витрачається більше часу й енергії, тому не слід стверджувати, що дробна екстракція завжди ефективніше.

4.3 Розчини електролітів і іонні рівноваги

Електролітами називають речовини, які в розчині або розплаві дисоціюють (розпадаються) на іони і обумовлюють електропровідність розчинів.

Кількість іонів кожного знаку визначається стехіометричними коефіцієнтами у формулі електроліту. Оскільки молекула електронейтральна, сума позитивних зарядів завжди дорівнює сумі негативних. Наприклад, CaCl_2 розпадається на іон Ca^{2+} і два іони хлору: $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$. Розчин залишається електронейтральним. Якщо при дисоціації електроліту утворюються лише одноступінні іони, то електроліт називають 1,1-валентним (NaCl , KCl і т.п.), якщо утворюються двоступінні іони – 2,2-валентним (ZnSO_4 , CuSO_4 і т.п.). Електроліт, дисоціація якого призводить до утворення лише одного катіона та одного аніона, називають бінарним електролітом.

В залежності від ступеню дисоціації електроліти умовно поділяють на сильні і слабкі. До сильних електролітів відносять речовини, що практично цілком розпадаються на іони. Звичайно їхні ґратки побудовані з іонів (NaCl , KCl , BaCl_2 і т.п.). До слабких електролітів відносять речовини, що розпадаються на іони лише частково (NH_4OH , CH_3COOH , HCOOH і т.п.). Це головним

чином речовини з ковалентним полярним зв'язком. Ступінь дисоціації електроліту залежить від розчинника, температури, концентрації. Так, електроліти, сильні у воді, як правило, дисоціюють у неводних розчинниках не цілком.

4.3.1 Слабкі електроліти. Теорія С. Арреніуса

Теорія електролітичної дисоціації С. Арреніуса (1883) є першою науково обґрунтованою теорією розчинів. Відповідно до цієї теорії, процес розпаду речовин у розчині на іони називають електролітичною дисоціацією.

Згідно з Арреніусом, кислотами є речовини, які дисоціюють на іон водню й аніон, а основами – сполуки, що дисоціюють на гідроксил-іон і катіон. Процесом нейтралізації називають реакцію з'єднання H^+ і OH^- , що дає молекули води. Сіллю називають сполуки, які дисоціюють з утворенням катіона металу й аніона кислотного залишку.

Загальною властивістю майже всіх солей є їхня повна дисоціація у воді. На противагу солям кислоти і основи дисоціюють не цілком. У результаті дисоціації в розчині встановлюються рівноважні концентрації іонів і молекул, які при сталих умовах не змінюються в часі. Наприклад, у системі вода – оцтова кислота встановлюється рівновага



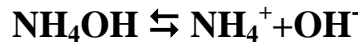
Кількість молекул, що розпалися на іони в одиницю часу, дорівнює числу молекул, що утворилися за рахунок з'єднання іонів H^+ і CH_3COO^- .

До реакцій дисоціації застосуємо закон діючих мас. Константу рівноваги реакції дисоціації називають константою дисоціації. Наприклад, вираження для константи дисоціації оцтової кислоти має вигляд

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C_{\text{H}^+} \times C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}, \quad (4.54)$$

де C_{H^+} і $C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ – рівноважні концентрації відповідних іонів, моль/л; $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ – рівноважна концентрація недисоційованих молекул кислоти, моль/л.

Аналогічно, у системі $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{OH}$ встановлюється рівновага



$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{C_{\text{NH}_4^+} \times C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{NH}_4\text{OH}}} \quad (4.55)$$

Константи дисоціації, що виражаються рівняннями (4.54) і (4.55), називають класичними (чи концентраційними) константами і позначають K_c (на відміну від термодинамічних констант, що позначають K_a). У загальному вигляді для кислоти HA і основи BOH (1,1-валентних електролітів)

$$K_{\text{сНА}} = \frac{C_{\text{H}^+} \times C_{\text{A}^-}}{C_{\text{НА}}} \quad (4.56)$$

$$K_{\text{сВОН}} = \frac{C_{\text{B}^+} \times C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{ВОН}}} \quad (4.57)$$

В рівняннях (4.56) і (4.57) концентрації катіонів та аніонів попарно рівні, тому що з 1 моля кислоти (основи) виходить нарівно позитивних і негативних іонів. Рівноважні концентрації недисоційованих молекул відповідно дорівнюють $C_{\text{НА}} = C_{\text{НА}}^0 - C_{\text{H}^+}$, $C_{\text{ВОН}} = C_{\text{ВОН}}^0 - C_{\text{OH}^-}$, де C_{H^+} і C_{OH^-} – концентрації дисоційованих молекул, моль/л; $C_{\text{НА}}^0$ і $C_{\text{ВОН}}^0$ – вихідні (початкові) концентрації кислоти і основи, моль/л. Оскільки $C_{\text{H}^+} \ll C_{\text{НА}}^0$ і $C_{\text{OH}^-} \ll C_{\text{ВОН}}^0$, то

$$K_{\text{сНА}} = \frac{C_{\text{H}^+}^2}{C_{\text{НА}}^0}; \quad K_{\text{сВОН}} = \frac{C_{\text{OH}^-}^2}{C_{\text{ВОН}}^0}, \text{ звідкіля}$$

$$C_{\text{H}^+} = \sqrt{K_{\text{сНА}} C_{\text{НА}}^0} \quad (\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{сНА}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{НА}}), \quad (4.58)$$

$$C_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{\text{сВОН}} C_{\text{ВОН}}^0} \quad (\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{сВОН}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{ВОН}}), \quad (4.59)$$

Величини констант дисоціації $K_{\text{сНА}}$ і $K_{\text{сВОН}}$ в рівняннях (4.56) і (4.57) залежать від природи розчинника, природи електроліту, температури, але не залежать від концентрації електроліту. $K_{\text{сНА}}$ і $K_{\text{сВОН}}$ можуть до деякої міри змінюватися в зв'язку з електростатичною взаємодією іонів у розчині. На противагу константі дисоціації ступінь дисоціації електроліту залежить від концентрації.

Ступенем електролітичної дисоціації (α) називають відношення числа молекул, що розпалися на іони, до вихідного числа молекул:

$$\alpha = \frac{\text{кількість молекул, що розпалися на іони}}{\text{початкова кількість молекул електроліту}}. \quad (4.60)$$

В загальному вигляді для бінарних електролітів

$$\alpha = \frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{HA}}} \quad \text{або} \quad \alpha = \frac{C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{BOH}}}. \quad (4.61)$$

Якщо в рівняння (4.56) підставити значення рівноважних концентрацій іонів $C_{\text{H}^+} = C_{\text{A}^-} = C\alpha$ і недисоційованих молекул $C - C\alpha = C(1 - \alpha)$, то одержують рівняння

$$K_c = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}, \quad (4.62)$$

яке, називають законом розведення Оствальда.

При невеликих значеннях α , можна вважати, що $1 - \alpha \approx 1$ і

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_c}{C}}. \quad (4.63)$$

Як видно, ступінь дисоціації зростає обернено пропорційно кореню квадратному з концентрації електроліту. Наприклад, при зменшенні концентрації в 100 разів ступінь дисоціації зростає в 10 разів.

Ступінь дисоціації електроліту залежить не тільки від концентрації, але і від природи розчинника, електроліту і температури.

Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса мала винятково важливе значення для розвитку теорії слабких електролітів. До початку ХХ в. на її основі були пояснені численні дані по колигативних властивостях розчинів. При використанні закону розведення В. Оствальда був широко вивчений ступінь дисоціації електролітів у водяних розчинах. Однак надалі стало відомо, що теорія С. Арреніуса має обмежене застосування.

Самим серйозним недоліком теорії Арреніуса є те, що вона не пояснює причину дисоціації електролітів на іони. Роль розчинника при дисоціації Арреніусом не розглядалася.

Не зовсім вірними виявилися визначення понять кислоти і основи. З практики відомо, що багато органічних сполук, (фенобарбитал, сульфадимезин і ін.), при дисоціації не виділяють іона водню, але виявляють кислотні властивості. Також відомо, що багато речовин (аміни) не мають у своєму складі гідроксильних груп і не виділяють гідроксил-іону при дисоціації, однак є типовими основами.

Оскільки теорія Арреніуса не розглядала взаємодії іонів з розчинником, вона не могла передбачати того, що іон водню існує в сольватованому стані. Як виявилось надалі, у зв'язку з великою густиною заряду в атомі водню, у іона H^+ виявляється велика активність, тому він сольватується розчинником. У воді він знаходиться у вигляді іону гідроксонію H_3O^+ в етиловому спирті – у вигляді іону етоксонію $C_2H_5OH_2^+$ і т.д.

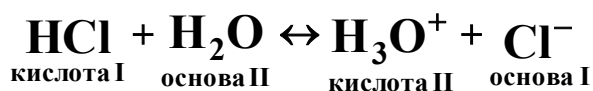
Нез'ясовно з погляду теорії Арреніуса і те, що багато речовин, будучи нейтральними у воді, у льодяній оцтовій кислоті виявляють основні властивості, а в рідкому аміаку – кислотні. Зазначені факти свідчать про те, що іони не просто механічно розподілені в розчиннику, а між розчинником і розчиненою речовиною має місце взаємодія, і природа розчинника при цьому небайдужа.

Недоліком теорії Арреніуса є і те, що вона незастосовна для пояснення поведінки розчинів сильних електролітів.

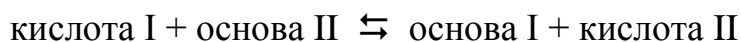
4.3.2 Протонна теорія кислот і основ Бренстеда – Лоурі

Оскільки теорія Арреніуса не враховувала роль розчинника і взаємодії з ним розчиненої речовини, вона не могла пояснити багато експериментальних даних по електричній провідності, по залежності ступеня дисоціації електролітів від концентрації і т.д. У зв'язку з цим у першій половині ХХ сторіччя було запропоновано багато інших теорій, з яких найбільш визнаної виявилася протонна теорія Бренстеда – Лоурі (1923).

Відповідно до протонної теорії, кислота – це речовина, здатна віддавати іон водню (протон); основа – речовина, здатна приєднувати протон. Втрачаючи протон, кислота перетворюється в основу, що є потенційним акцептором протона. Таку основу називають сполученою з вихідною кислотою. Наприклад, в реакції



Cl⁻-іон є сполученою основою з кислотою HCl, а іон H₃O⁺ – сполученою кислотою з основою H₂O. Важливо підкреслити, що кислотні властивості якої-небудь речовини проявляються тільки в присутності акцептора протона, а основні властивості – у присутності донора протона. Реакцію нейтралізації можна виразити рівнянням

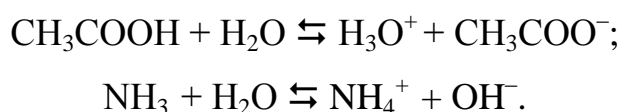


Цей процес самодовільно відбувається в напрямку утворення більш слабкої кислоти і більш слабкої основи. Якщо розчинник (позначимо його як HS) виступає в ролі донора протону, то реакції дисоціації основи (B) і кислоти (HA) можна виразити рівняннями (у загальному виді)



Як видно, кислоти і основи можуть бути аніонами, катіонами і електро-нейтральними молекулами.

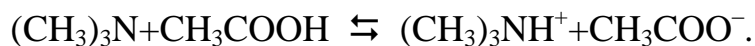
У воді однаково можливі дисоціація і кислот і основ:



В першій реакції вода виконує роль основи, а в другий – роль кислоти. Розчинники, що мають і кислотні, і основні властивості, називають амфіпротоонними.

Ступінь взаємодії розчиненої кислоти (основи) з розчинником істотно залежить від його здатності віддавати чи приймати протон. Наприклад, HClO₄, HCl, HBr і ін. у водяних розчинах є сильними кислотами. Якщо замість води як розчинник взяти льодяну оцтову кислоту – більш слабкий акцептор прото-

нів, то лише хлорна кислота залишається сильною. Кислоти HCl, HBr і т.і. у льодяній оцтовій кислоті дуже слабкі і реакції дисоціації (наприклад, $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{Cl}^-$) зміщені вліво. Розчинники, у яких у більшому ступені виражена здатність до виділення протона, чим до його приєднання, називають протогенними. В таких розчинниках утрудняється дисоціація кислот, але полегшується дисоціація основ:



Дисоціація кислот викликається спорідненістю розчинника до протона кислоти. Чим більше ця спорідненість, тим легше дисоціює кислота. Розчинники, у яких переважає спорідненість до протона, називають протофільними. У протофільному розчиннику (наприклад, рідкому аміаку) дуже слабка кислота HCN є сильною. Рівновага реакції $\text{HCN} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{CN}^-$ зсунута вправо. При дисоціації кислот утворюються іони ліонію (H_3O^+ , NH_4^+ , у загальному виді SH_2^+). При дисоціації основ утворюються іони ліату (OH^- , CH_3COO^- , у загальному вигляді S^-). Іони ліонію й іони ліату є найбільш сильними кислотами і основами в даному розчиннику.

4.3.3 Теорія електролітів Г. Льюїса

Більш загальну точку зору на природу кислот та основ запропонував Г. Льюїс. Він визначив кислоту як акцептор, а основу – як донор пари електронів. Наприклад, хлорид алюмінію є типовою кислотою Льюїса, а аміак – основою:



Теорія Льюїса не протирічить теорії Бренстеда, вона розширює коло кислотно-основних взаємодій і дуже корисна для пояснення механізму багатьох органічних реакцій.

4.3.4 Ізотонічний коефіцієнт

Вант-Гофф, вивчаючи осмотичний тиск розчинів електролітів, з'ясував, що в таких розчинах осмотичний тиск більше теоретичного (тобто розрахованого за формулою (4.18)) в i разів. В зв'язку з цим для електролітів довелося ввести додатковий множник, який названо ізотонічним коефіцієнтом i :

$$\pi = iCRT \quad (4.64)$$

Ізотонічний коефіцієнт вказує в скільки разів завдяки дисоціації збільшується кількість (концентрація) частинок в розчині електроліту. Якби дисоціацію була повною, то ізотонічний коефіцієнт співпадав би з кількістю іонів в молекулі електроліту ν (для NaCl $\nu = 2$; для FeCl₃ $\nu = 4$). Між величинами концентрації C , ступеню дисоціації α , ізотонічним коефіцієнтом i та кількістю іонів в молекулі електроліту ν існує простий зв'язок

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1) , \quad (4.65)$$

$$\text{або} \quad \alpha = \frac{i - 1}{\nu - 1} . \quad (4.66)$$

Збільшення частинок в розчині електроліту призводить до збільшення величин $\Delta T_{\text{кип}}$ та ΔT_z в формулах (4.34) та (4.35). В цих формулах для розчинів електролітів теж доводиться вводити ізотонічний коефіцієнт:

$$\Delta T_{\text{кип}} = i K_{\text{еб}} \cdot C_m . \quad (4.67)$$

$$\Delta T_z = i K_{\text{кр}} \cdot C_m . \quad (4.68)$$

4.3.5 Активність, коефіцієнт активності

Константи дисоціації електролітів (4.56) та (4.57) повинні не змінюватися зі зміною концентрації розчину, але в випадку значного підвищення концентрації (більше ніж 0,001 моль на літр) кількість іонів в розчині збільшується настільки, що сила взаємодій іонів між собою та з частинками розчинника стає великою, що призводить до певної зміни в константі дисоціації. Це явище кількісно ураховується параметром, який називається активністю a .

Активністю зветься величина, підстановка якої замість концентрації в термодинамічні рівняння для ідеальних розчинів робить ці рівняння придат-

ними для кількісного опису реальних розчинів.

Таким чином активність замінює собою концентрацію при опису властивостей реальних розчинів, в тому числі для розчинів електролітів. Вона має розмірності та властивості концентрації. Між активністю та концентрацією існує простий зв'язок

$$a_B = \gamma_B C_B \quad (4.69)$$

де a_B – активність речовини В, моль на літр; C_B – концентрація речовини В, моль на літр; γ_B – мольний коефіцієнт активності, безрозмірна величина. Слід зазначити, що поняття активності застосовується для любых реальних розчинів – для електролітів, неелектролітів, газів, незалежно від природи розчинників.

Коефіцієнт активності і активність змінюються зі зміною концентрацій таким чином, що підстановка a замість C в вираз для константи дисоціації дає завжди сталу величину чисельного значення константи. Таким чином рівняння (4.56) перетворюється на

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{C_{H^+} \gamma_{H^+} \times C_{A^-} \gamma_{A^-}}{C_{HA} \gamma_{HA}} = K_c \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}, \quad (4.70)$$

де K_a – термодинамічна константа дисоціації, вона не змінюється зі зміною концентрації розчину.

В дуже розведених розчинах коефіцієнти активності дорівнюють одиниці, тобто активність дорівнює концентрації. Якщо концентрацію збільшувати, то значення коефіцієнту активності відхиляються від одиниці (в більшості випадків зменшуються, хоча для дуже концентрованих розчинів можуть бути більше одиниці). Для електролітів коефіцієнт активності майже не залежить від природи електроліту і в значної мірі залежить від концентрації, точніше кажучи від іонної сили розчину.

Іонна сила розчину – це величина, яка характеризує силу електростатичної взаємодії іонів в розчині електролітів. Вона визначається концентрацією іонів та їх зарядом:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2, \quad (4.71)$$

де I – іонна сила електроліту; C_i – концентрація i -того іону; z_i – заряд i -того іону.

Обчислюючи іонну силу електроліту, слід брати до уваги що концентрація іону дорівнює добутку концентрації електроліту на ступінь дисоціації. Приклади величин коефіцієнтів активностей наведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 Орієнтовні значення коефіцієнтів активності деяких іонів в водних розчинах

Іонна сила розчину I	Коефіцієнт активності γ		
	одозарядні іони	двозарядні іони	трьохзарядні іони
0	1,00	1,00	1,00
0,001	0,97	0,87	0,73
0,002	0,95	0,82	0,64
0,005	0,93	0,74	0,51
0,01	0,90	0,66	0,39
0,05	0,81	0,44	0,15
0,1	0,76	0,33	0,08

4.3.6 Особливості сильних електролітів

Є багато доказів того, що сильні електроліти дисоціюють в водних розчинах практично цілком, тобто в розчинах таких речовин концентрація недисоційованих молекул практично нульова. Не дивлячись на ці факти, ефективна (активна) концентрація їх розчинів часто є нижче загальної (аналітичної) концентрації. Для пояснення цього факту існує електростатична теорія Дабая і Хюккеля. Вона описує вплив електростатичної взаємодії між іонами на різноманітні властивості розчинів і пояснює причину зменшення активної концентрації електроліту. Головна ідея теорії полягає в наявності навкруги кожного іону так званої іонної атмосфери. Між іонами завдяки їхнім зарядам існують сили тяжіння і сили відштовхування, завдяки чому кожен іон оточений іонами протилежного знаку. Іонна атмосфера вміщує іони різних знаків, але в середньому навкруги позитивного іоні мається надлишок негативних іонів і навпаки. Густина іонної атмосфери максимальна біля центрального іону і в міру віддалення зменшується. На певній відстані, яку можна вважати межею іонної атмосфери, кількість різнойменних іонів стає однаковою. Товщина іонної ат-

мосфери ($1/\chi$) ввійшла в вираз для коефіцієнта активності

$$\lg \gamma_{\pm} = -[z_K z_A] \frac{e^2}{2\epsilon kT} \sqrt{\frac{8\pi e^2 N_A I}{1000\epsilon kT}}, \quad (4.72)$$

де γ_{\pm} – середній коефіцієнт активності; e – одиничний електричний заряд, тобто заряд електрона; ϵ – діелектрична проникність розчинника, яка вказує, у скільки разів тяжіння або відштовхування між іонами менше в розчиннику, ніж в вакуумі; k – константа Больцмана; N_A – стала Авогадро; z_K та z_A – заряди катіону та аніону електроліту; I – іонна сила розчину.

Товщина іонної атмосфери

$$\frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{1000\epsilon kT}{8\pi e^2 N_A I}} \quad (4.73)$$

зменшується зі зростанням концентрації іонів, тобто із зростанням іонної сили розчину I . Зростання температури T призводить до збільшення товщини іонної атмосфери, але при цьому зменшується діелектрична проникність ϵ , що дає протилежний ефект. Добре видно з рівнянь (4.72) та (4.73), що товщина іонної атмосфери залежить від тих же факторів, що і коефіцієнт активності (температури, діелектричної проникності, зарядів іонів, іонної сили розчину). Теорія Дебая і Хюккеля виводить такий вираз для коефіцієнта активності іону :

$$\lg \gamma_{\pm} = -A z_K z_A \sqrt{I}. \quad (4.74)$$

Це рівняння відоме як граничний закон Дебая. В ньому коефіцієнт A

$$A = \frac{1}{2,303} \sqrt{\frac{2\pi N_A \rho_0}{1000}} \left(\frac{e^2}{\epsilon kT} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{1,8245 \cdot 10^6 \rho_0^{\frac{1}{2}}}{(\epsilon T)^{\frac{3}{2}}} \quad (4.75)$$

називають граничним коефіцієнтом або коефіцієнтом граничного закону Дебая. ρ_0 – густина розчинника. Для 1,1-валентного електроліту іонна сила дорівнює концентрації ($I = C$), $z_K = z_A = 1$. Приймаючи до уваги, що $\epsilon_{H_2O} = 78,5$, отримують $A = 0,508$. Звідси

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,508\sqrt{C}. \quad (4.76)$$

В другому наближенні теорія Дебая-Хюкеля для коефіцієнта активності дає вираз:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{Az_K z_A \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}, \quad (4.77)$$

де a – емпірична константа, яка відображує розмір іонів, вона вибирається таким чином, аби розраховані за рівнянням (4.77) коефіцієнти активності співпадали з дослідними. За величиною константа a близька до розміру іонів ($\approx 10^{-8}$ см). Коефіцієнт B розраховують за рівнянням

$$B = \sqrt{\frac{8\pi e^2 N_A}{1000 \epsilon k T}} \rho_0^{1/2} = 50,289 \cdot 10^8 \sqrt{\frac{\rho_0}{\epsilon T}}. \quad (4.78)$$

Для води при 25°C $B = 0,3287 \cdot 10^8$ і мало змінюється з температурою.

Рівняння (4.78) для водних розчинів може бути застосовано до іонної сили $\sim 0,1$. Для більш широкої області концентрацій електроліту застосовується рівняння, яке зветься третім наближенням Дебая

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{Az_K z_A \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + bI, \quad (4.79)$$

де bI характеризує лінійну залежність $\lg \gamma_{\pm} = f(I)$. Коефіцієнт b визначають з експериментальних даних по залежності $\lg \gamma_{\pm}$ від концентрації. В рівняннях (4.76)–(4.79) γ_{\pm} – середній іонний коефіцієнт активності, він являє собою середнє геометричне коефіцієнтів активності, яке характеризує даний електроліт загалом. Для 1,1-валентного електроліту

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-}$$

Для електроліту, що розпадається в розчині на ν_+ позитивних і ν_- негативних іонів, середній іонний коефіцієнт активності обчислюють за формулою

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[\nu]{\gamma_+^{\nu_+} \times \gamma_-^{\nu_-}}, \quad (4.80)$$

де $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

Коефіцієнт активності іонів в розчині сильного електроліту, як і слабого електроліту, показує міру відхилення властивостей реального розчину від властивостей ідеального розчину, що знаходиться в стандартному стані. Для розчинів сильних електролітів як стандартний стан приймають не чистий стан даної речовини, а стан розчину при повній дисоціації електроліту і при відсутності електростатичної взаємодії між іонами.

Граничний закон встановлює лінійну залежність $\lg \gamma_{\pm}$ від \sqrt{I} , але лінійна залежність спостерігається лише для вузької області концентрацій (сильно розбавлених розчинів). Граничний закон справедливий тільки для розчинів з іонною силою $I < 0,05$ моль/л. Ще нижче концентраційний кордон застосовності граничного закону для неводних розчинів з низькою діелектричною проникністю.

Обмеженість застосування граничного закону Дебая пояснюється спрощуючими припущеннями, які були зроблені при математичному виведенні рівнянь. Вказані припущення полягають в тому, що: 1) замість взаємодії іонів розглядається взаємодія іону з оточуючою його іонною атмосферою; 2) замість зарядів окремих іонів розглядається безперервне електричне поле; 3) передбачається, що розподіл іонів в іонній атмосфері підкоряється класичній статистиці; 4) з усіх видів взаємодії між іонами враховується тільки електростатична взаємодія; 5) не враховуються сольватація і асоціація іонів, і т.д.

Однак, незважаючи на обмеженість застосування граничного закону, він має велике теоретичне значення, оскільки він обґрунтував існуючу і виявлену експериментально залежність $\lg \gamma_{\pm} = f(\sqrt{I})$. З граничного закону можна знайти коефіцієнт активності. Коефіцієнти активності визначають також по іонній силі розчину і експериментально ебуліоскопічним, криоскопічним або осмотичним методом, методом ЕРС або по зниженню тиску насиченої пари розчинника над розчином. Знаючи коефіцієнт активності, можна визначити інші властивості розчину, в тому числі і активність:

$$\mathbf{a}_{\pm} = \mathbf{C}_{\pm} \gamma_{\pm} , \quad (4.81)$$

де \mathbf{a}_{\pm} , \mathbf{C}_{\pm} – середні іонні активність і молярність, моль/л; γ_{\pm} – середній коефіцієнт активності.

Середня іонна молярність \mathbf{C}_{\pm} є середньою геометричною і молярностей відповідних іонів електроліту і характеризує властивості розчину електроліту загалом:

$$; \mathbf{c}_{\pm} = \left(\nu_+^{\nu_+} \mathbf{c}_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} \mathbf{c}_-^{\nu_-} \right)^{1/\nu} , \quad (4.82)$$

де $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

Для нескінченно розбавленого розчину $\gamma_{\pm} = 1$, $\mathbf{a}_{\pm} = \mathbf{C}_{\pm}$. По мірі підвищення концентрації γ_{\pm} спочатку зменшується, а потім зростає, але залишається переважно менше одиниці. Лише у виняткових випадках коефіцієнт активності може бути більшим одиниці. Для кінцевих концентрацій розчинів сильних електролітів $\mathbf{a} < \mathbf{C}$. Теорія Дебая і Хюккеля пояснює цей факт тим, що взаємне тяжіння іонів посилюється з підвищенням концентрації розчину внаслідок зменшення середньої відстані між іонами. Посилення взаємного тяжіння

іонів призводить до зміни властивостей в тому напрямі, як діяло б часткове об'єднання іонів в молекули, тобто зменшення ступеню дисоціації.

4.3.7 Основні поняття теорії асоціації іонів

Теорія Дебая і Хюккеля пояснила багато властивостей розчинів сильних електролітів. Однак за допомогою цієї теорії неможливо пояснити наявність аномальної електричної провідності, вперше виявленої І. А. Каблуковим (1870) при дослідженні розчинів в амільному спирті. Звичайно питома електрична провідність концентрованих розчинів зменшується з додаванням електроліту. Каблуков виявив факт збільшення питомої електропровідності з подальшим зростанням концентрації HCl. Подібна концентраційна залежність питомої електропровідності була згодом виявлена в інших неводних і водних розчинах. Сучасні теорії розчинів електролітів пояснюють аномальну електричну провідність утворенням іонних асоціатів. У певній області концентрацій в розчині утворюються іонні пари типу K^+A^- , які зменшують електропровідність. При збільшенні концентрації до іонної пари приєднується третій іон. Утворюються трійники типу $K^+A^-K^+$ або $A^-K^+A^-$, які мають електричний заряд і здатні переносити струм. У зв'язку з цим питома електропровідність зростає.

Теорія утворення іонних асоціатів вперше запропонована В. К. Семенченко (1924), а потім детально розглянута Н. Бьєррумом (1926). В теорії іонної асоціації доведено, що іони утворюють асоціат, якщо знаходяться на відстані, меншій ніж $3,57 \cdot 10^{-10} \cdot z_K z_A$. Константа асоціації K_{acc} пов'язана з константою дисоціації співвідношенням

$$K_{acc} = \frac{1}{K_c}. \quad (4.83)$$

4.3.8 Поняття сольватації (гідратації) іонів

Іони взаємодіють не тільки один з одним, але і з молекулами розчинника. Характер цих взаємодій є різним і залежить від типу іонів і природи сил, діючих між ними (короткодіючих і далекодіючих). Взаємодії між частинками в розчині завдяки короткодіючим силам можуть бути сильними і слабкими.

Сильні хімічні взаємодії спостерігаються між іонами і молекулами розчинника і супроводжуються узагальненням електронів. Прикладами можуть бути взаємодії іона H^+ і H_2O , іонів металу і води, що призводять до утворення іону гідроксонія H_3O^+ , аквакомплексів типу $Cr(H_2O)_6^{3+}$.

Слабкі хімічні взаємодії спостерігаються між молекулами і іонами, при цьому утворюються комплекси типу $HA \cdots A^-$.

Під сольватацією (гідратацією) розуміють сукупність енергетичних і структурних змін, що відбуваються в розчині при взаємодії частинок розчиненої речовини з молекулами розчинника (води).

Згідно з теорією сольватації, навколо частинки розчиненої речовини розташовані дві сольватні оболонки: первинна і вторинна. В первинну сольватну оболонку входять молекули розчинника, що здійснюють рухи в розчині разом з частинкою речовини. Число молекул розчинника в первинній сольватній оболонці називають координаційним числом сольватації. Значення його залежить від природи розчиненої речовини і розчинника. У вторинну сольватну оболонку входять молекули розчинника, що знаходяться від частки розчиненої речовини на великій відстані. Сольватація сильно виявляється у водних розчинах електролітів за рахунок взаємодії іонів з полярними молекулами води (гідратація). Термодинамічна стійкість сольватів визначається величиною енергії Гіббса ($\Delta G_{\text{сол}}$). Оскільки $\Delta G_{\text{сол}} = \Delta H_{\text{сол}} - T\Delta S_{\text{сол}}$, то чим менше $\Delta G_{\text{сол}}$, тим стійкіше комплекс. Основний внесок у величину $\Delta G_{\text{сол}}$ вносить ентальпія сольватації $\Delta H_{\text{сол}}$, яку знаходять з співвідношення

$$\Delta H_{\text{інт}} = \Delta H_{\text{гр}} + \Delta H_{\text{сол}}, \quad (4.84)$$

де $\Delta H_{\text{інт}}$ – перша інтегральна теплота розчинення речовини в даному розчиннику;
 $\Delta H_{\text{гр}}$ – енергія кристалічної ґратки розчиненої речовини.

$$\Delta H_{\text{сол}} = \Delta H_{\text{к сгр}} + \Delta H_{\text{А сол}}, \quad (4.85)$$

де $\Delta H_{\text{к сгр}}$ та $\Delta H_{\text{А сол}}$ – ентальпії сольватації катіону та аніону відповідно. Енергію кристалічної ґратки розраховують, а ентальпії розчинення речовин виміряють з допомогою калориметру.

5 ЕЛЕКТРОХІМІЯ

5.1 Електропровідність розчинів

5.1.1 Рух іонів в електричному полі. Питома електропровідність електролітів

Розрізняють дві групи провідників електричного струму: провідники першого роду, електрична провідність яких обумовлена електронами, і провідники другого роду, що мають іонну провідність. Головну роль в електрохімії відіграють провідники другого роду – розчини і розплави електролітів. В розчинах електролітів сольватовані іони знаходяться в безладному русі. При накладанні електричного поля виникає впорядкований рух іонів до протилежно заряджених електродів. Швидкість руху іонів збільшується під дією електричної напруги, однак одночасно збільшується електричний опір середовища. Тому через деякий час швид-

кість руху іонів стабілізується. Швидкість руху іона в електричному полі визначається добутком заряду іона на градієнт потенціалу поля, і фактором \mathbf{R} , що характеризує опір середовища і залежить від температури, природи іона і розчинника:

$$\mathbf{u} = \frac{\Delta U e \mathbf{z}}{\mathbf{R} l}, \quad (5.1)$$

де \mathbf{u} – швидкість руху іона; e – елементарний електричний заряд; \mathbf{z} – заряд іона; ΔU – різниця потенціалів між електродами; l – відстань між електродами; \mathbf{R} – електричний опір.

Оскільки швидкість руху іона залежить від градієнту потенціалу (відношення $\Delta U/l$), то порівняння швидкостей руху різних видів іонів роблять при градієнті потенціалу поля 1 Вольт на метр. Швидкість руху іонів в цих умовах називають абсолютною швидкістю, позначають буквою \mathbf{v} і виражають у м²на Вольт-секунду). Абсолютна швидкість руху іона – це відстань у метрах, що проходить іон за 1 секунду при градієнті потенціалу (напруженості електростатичного поля $\mathbf{E} = \Delta U/l$) 1 Вольт на метр:

$$\mathbf{v} = \frac{e \mathbf{z}}{\mathbf{R}} = \frac{\mathbf{u}}{\mathbf{E}} = \frac{\mathbf{u} l}{\Delta U}. \quad (5.2)$$

Електропровідність \mathbf{G} – це здатність речовин проводити електричний струм під дією зовнішнього електричного поля. Вона являє собою величину, зворотну електричному опору \mathbf{R} .

Відомо, що

$$\mathbf{R} = \rho \frac{l}{S} \quad (5.3)$$

тому

$$\mathbf{G} = \frac{1}{\mathbf{R}} = \frac{1S}{\rho l} = \chi \frac{S}{l}, \quad (5.4)$$

де ρ – питомий опір, Ом·м; $\chi = 1/\rho$ – питома електропровідність, См/м; S – перетин провідника; l – довжина провідника.

При $l = 1$ м і $S = 1$ м² питомий опір $\rho = \mathbf{R}$.

Питомий опір — це опір провідника, що має довжину 1 м і поперечний переріз 1 м².

Загальна електропровідність є нестандартною величиною, тому практично використовують питому електричну провідність.

Питома електрична провідність це провідність стовпчика розчину, поміщеного між електродами, розташованими на відстані 1 м, і площею 1 м², тобто це електрична провідність 1 м³ розчину.

Підстановкою значення \mathbf{R} з (5.3) у закон Ома

$$I = \frac{U}{R} \quad (5.5)$$

одержують

$$I = \frac{US}{\rho l} = \frac{\chi US}{l}. \quad (5.6)$$

Якщо $S = 1 \text{ м}^2$, $l = 1 \text{ м}$, $U = 1 \text{ В}$, то

$$I = 1/\rho = \chi. \quad (10.7)$$

Фізичний зміст питомої електричної провідності полягає в тім, що вона чисельно дорівнює струму I , створюваного іонами, в 1 м^3 розчину, через площину в 1 м^2 при напрузі 1 В .

Якщо електроліт 1,1-валентний і в 1 літрі розчину міститься один еквівалент речовини, то сумарний заряд іонів, що містяться в 1 літрі розчину, дорівнює $N_A e$, де N_A – концентрація іонів (стала Авогадро), а e – заряд одного іона, дорівнює заряду електрона. Якщо електроліт 2,2-валентний, то заряд іона дорівнює $2e$, концентрація іонів $N_A/2$, а сумарний заряд іонів $N_A e$. Таким чином, для будь-якого розчину сумарний заряд іонів дорівнює $N_A e$. Якщо в 1 літрі міститься C_n еквівалентів, а ступінь дисоціації речовини α , то сумарний заряд іонів в 1 кубічному метрі дорівнює $C_n \alpha N_A e \cdot 10^3$. В електричному полі катіони рухаються до катода, а аніони – до анода. Якщо абсолютна швидкість руху катіона v_k , а абсолютна швидкість руху аніона v_a , то величини струму, створювані катіонами й аніонами відповідно, дорівнюють

$$i_k = 10^3 C_n \alpha N_A e v_k; \quad i_a = 10^3 C_n \alpha N_A e v_a. \quad (5.8)$$

Сумарний струм дорівнює сумі струмів, створюваних катіонами й аніонами. Підстановка (5.8) у (5.7) дає вираження для χ :

$$I = i_k + i_a = \chi = 10^3 C_n \alpha N_A e (v_k + v_a). \quad (5.9)$$

Оскільки $N_A e = F$ (стала Фарадея, Кулон на моль), то

$$\chi = 10^3 C_n \alpha F (v_k + v_a), \quad (5.10)$$

де $F v_k = \lambda_k$ і $F v_a = \lambda_a$ – іонні еквівалентні електропровідності (рухливості іонів). Звідси

$$\chi = 10^3 C_n \alpha (\lambda_k + \lambda_a). \quad (5.11)$$

Питома електропровідність залежить від природи електроліту, природи розчинника, температури і концентрації іонів у розчині. Вплив природи електроліту на питому електропровідність обумовлюється різною швидкістю руху іонів і ступенем дисоціації.

Природа розчинника впливає на швидкість руху іонів, а отже, і на величину питомої електропровідності, оскільки швидкість руху іонів залежить від в'язкості розчинника і його сольватуючої здатності (діелектричної проникності ϵ).

Вплив температури на електропровідність пов'язаний зі зміною в'язкості розчинника при зміні температури. З підвищенням температури в'язкість розчинника зменшується, а швидкість руху іонів і питома електропровідність зростають. При температурі T_2

$$\chi_2 = \chi_1 [1 + \alpha (T_2 - T_1)], \quad (5.12)$$

де α – температурний коефіцієнт електропровідності. Для сильних кислот він дорівнює 0,016; для сильних основ 0,019; для солей 0,022. Підвищення температури на 1°C викликає збільшення електропровідності на 2 – 2,5 %. Тому для точних вимірів електропровідності необхідно термостатизування розчинів. Залежність питомої електропровідності розчинів деяких електролітів від концентрації представлена на рис. 5.1.



Рисунк 5.1 Залежність питомої електропровідності розчинів деяких електролітів від концентрації

В розведених розчинах сильних електролітів (H_2SO_4 , HCl , KOH , $NaOH$) зростання електропровідності з концентрацією обумовлено збільшенням кількості іонів. Однак в області концентрованих розчинів одночасно з ростом концентрації іонів збільшуються і сили електростатичного притягання між іонами, що приводить до зменшення швидкості руху іонів. При певному значенні концентрації вплив зменшення швидкості руху іонів починає переважати над впливом іонної концентрації, що збільшується. У результаті цього χ зменшується. В розчинах слабких електролітів (CH_3COOH) у зв'язку з малою концентрацією іонів сили електростатичної взаємодії незначні. Швидкість руху іонів практично не залежать від концентрації. Тому, згідно (5.11), електропровідність визначається фактично добутком $C_n \alpha$. В області розведених розчинів, коли α близька до 1, невелике зростання питомої електропровідності обумовлюється збільшенням концентрації електроліту. У концентрованих розчинах ступінь дисоціації α зменшується. Вплив зменшення ступеня дисоціації починає переважати над впливом концентрації електроліту, що збільшується, і ріст питомої електропровідності сповільнюється. При малих значеннях α питома електропровідність може залишатися сталою чи трохи зменшуватися.

5.1.2 Еквівалентна електропровідність

Електропровідність розчину характеризують не тільки питомою електропровідністю, але й еквівалентною, яку відносять до одного еквівалента.

Еквівалентна електропровідність λ являє собою провідність розчину, розміщеного між однаковими електродами, розташованими на відстані 1 м; при цьому площа електродів повинна бути такою, щоб в об'ємі розчину між ними містився один еквівалент речовини.

Між питомою й еквівалентною електропровідностями мається певний зв'язок. Якщо між електродами розташовано $V \text{ м}^3$ розчину, що містить один еквівалент, а електропровідність 1 м^3 розчину – це питома електропровідність, то

$$\lambda = \chi V = \frac{10^{-3} \chi}{C_{\text{н}}}, \quad (5.13)$$

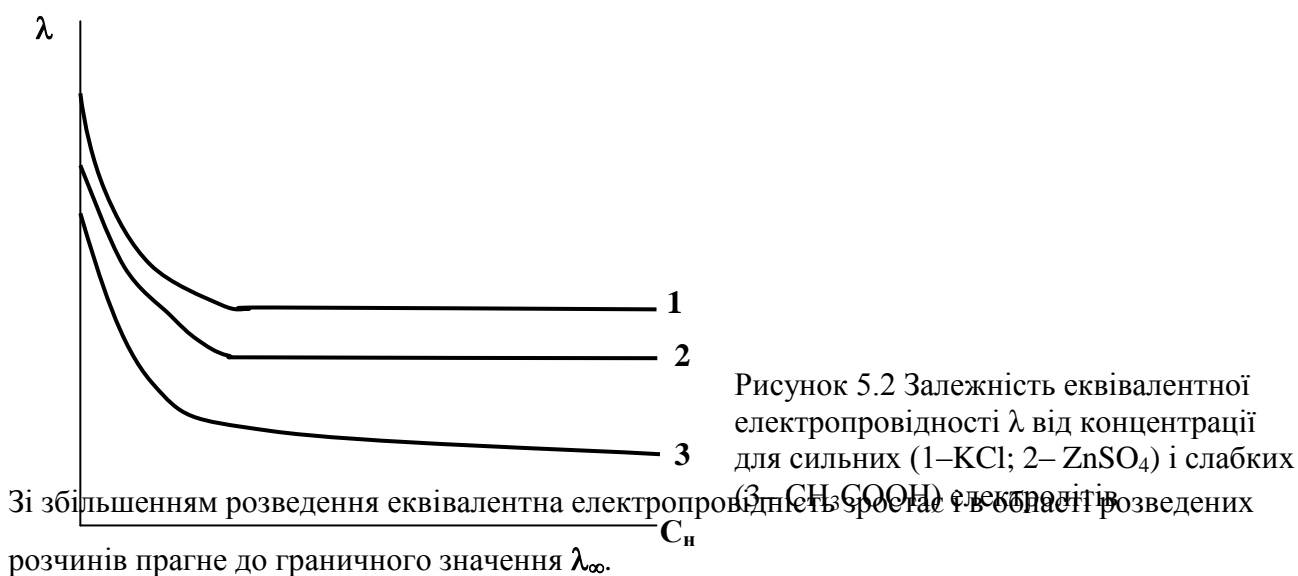
де $C_{\text{н}}$ – нормальна концентрація, моль/ м^3 , V – розведення, яке дорівнює $10^{-3} / C_{\text{н}} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Розведення V показує об'єм розчину (м^3), у якому розчинено один еквівалент. Після підстановки (5.11) у (5.13) одержують

$$\lambda = \alpha (\lambda_{\text{к}} + \lambda_{\text{а}}). \quad (5.14)$$

Еквівалентна електропровідність має розмірність $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Еквівалентна електропровідність, як і питома електропровідність, залежить від природи електроліту і природи розчинника, від температури, концентрації і ступеня дисоціації. Механізм впливу зазначених факторів на χ і λ однаковий.

Залежність еквівалентної електропровідності від концентрації для сильних і слабких електролітів представлена на рис. 5.2.



Гранична еквівалентна електрична провідність λ_{∞} – це електропровідність гіпотетичного нескінченно розведеного розчину, що характеризується повною дисоціацією електроліту і відсутністю сил електростатичної взаємодії між іонами. Згідно (5.10) і (5.14), еквівалентна електропровідність нескінченно розведеного розчину ($\alpha = 1$) виражається рівнянням

$$\lambda_{\infty} = F(\nu_{\infty\text{К}} + \nu_{\infty\text{А}}). \quad (5.15)$$

Добутки $F\nu_{\infty\text{К}}$ і $F\nu_{\infty\text{А}}$ позначають символами $\lambda_{\infty\text{К}}$ і $\lambda_{\infty\text{А}}$ і називають граничними еквівалентними електропровідностями іонів чи граничними рухливостями іонів. Гранична рухливість

іона – це кількість електрики, перенесена одним еквівалентом іона за секунду. Відповідно до цього

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty K} + \lambda_{\infty A} \quad (5.16)$$

Величина граничної еквівалентної електропровідності нескінченно розведеного розчину електроліту являє собою суму незалежних величин граничних рухливостей іонів. Співвідношення (5.16) називають законом незалежного руху іонів:

в нескінченно розведеному розчині іони рухаються незалежно один від іншого.

Цей закон був установлений Ф. Кольраушем. Гранична рухливість іонів є специфічною величиною для даного виду іонів, тобто залежить від природи іона, а також природи розчинника і температури і не залежить від природи іншого іона в даному електроліті. Значення деяких граничних рухливостей іонів наведено в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 Граничні рухливості деяких іонів при 25°C

Катіон	Рухливість λ_{∞} , См·м ² /моль	Аніон	Рухливість λ_{∞} , См·м ² /моль
H ⁺	349,8	OH ⁻	199,2
K ⁺	73,5	SO ₄ ²⁻	79,8
Ag ⁺	69,1	Cl ⁻	76,3
Na ⁺	50,3	CH ₃ COO ⁻	40,9

Користаючись відомими рухливостями іонів, можна обчислити еквівалентну електропровідність електроліту при нескінченному розведенні.

Оскільки еквівалентна електропровідність електроліту при нескінченному розведенні складається з рухливостей аніона і катіона, то, знаючи λ_{∞} для деяких електролітів, можна розрахувати λ_{∞} для даного електроліту, якщо він складається з тих же іонів.

Поділивши (5.14) на (5.16) одержують

$$\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \alpha \quad (5.17)$$

Спільне розв'язання (5.17) та рівняння Оствальда

$$K_c = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \quad (4.62)$$

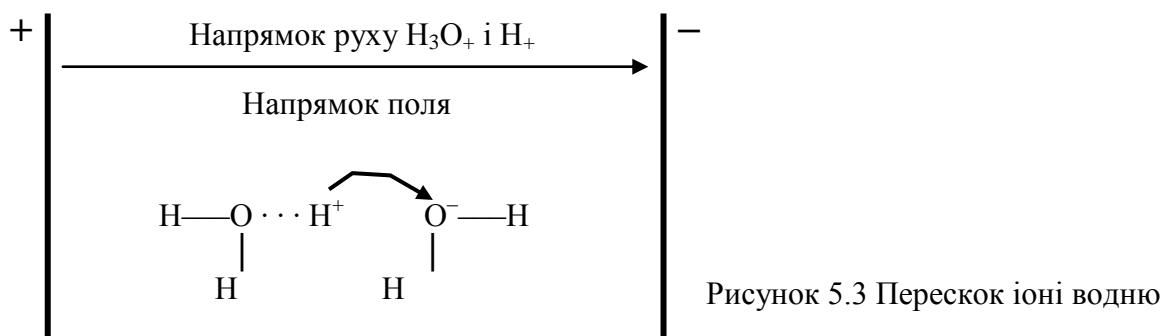
дає практично важливе співвідношення між еквівалентною електропровідністю, рухливостями іонів на константою дисоціації

$$K_c = \frac{C_{II}\lambda^2}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)} \quad (5.18)$$

Це рівняння широко використовується для практичного визначення констант дисоціації електролітів.

5.1.3 Аномальна рухливість іонів гідроксонію і гідроксилу

Як видно з даних табл. 5.1, іони H^+ і OH^- мають найбільш високі (аномальні) рухливості. Граничні рухливості іонів водню і гідроксилу дорівнюють 349,8 і 199,2, а рухливості інших іонів знаходяться в межах 40 – 80 $\text{См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$. Це дозволяє припускати, що рух іону гідроксонію H_3O^+ у воді під впливом електричного поля відбувається двома шляхами: за рахунок міграції (тобто руху в напрямку поля разом зі своєю гідратною оболонкою) і перескоком від однієї молекули води до іншої в тім же напрямку за схемою



Іон водню притягається киснем молекули води, на якому зосереджена електронна щільність, водневий зв'язок в іоні гідроксонію розривається. Перескок H^+ до молекули води приводить до утворення нового іона гідроксонію, що не орієнтований щодо негативного електрода. На наступній стадії відбувається орієнтація іона, що утворився, а далі усе повторюється. Таким чином, протон перескакує від однієї молекули до іншої.

При такому механізмі рухливість $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}^+)$ виявляється значно більшою, ніж коли іон переміщається тільки міграцією. Аналогічним образом пояснюють підвищену рухливість іона гідроксилу .

Зникнення чи поява аномально високорухливих іонів H_3O^+ і OH^- викликає різку зміну питомої електропровідності. Такий процес відбувається при кондуктометричному кислотно-основному титруванні, коли точку еквівалентності фіксують, виміряючи електропровідність (або електричний опір) розчину.

5.2 Рівноважні електродні процеси і електрорушійні сили

5.2.1 Електрод, електродний потенціал і електрорушійна сила (ЕРС) електрохімічного ланцюга

Електродом називають електронопровідну фазу (метал або напівпровідник) контактуючу з іонним провідником (електролітом).

Електродні процеси являють собою окислювально-відновні реакції які відбуваються на електродах. В цих реакціях відбувається перехід електричних зарядів з однієї фази в іншу, в результаті чого на поверхні однієї фази зосереджуються негативні заряди, на поверхні іншої – позитивні, а в підсумку на

межі розподілу фаз створюється подвійний електричний шар, якому відповідає визначений скачок потенціалу.

Електронопровідна фаза (метал, вугілля, графіт і ін.) разом з розчином чи розплавом електроліту утворить напівелемент. З двох напівелементів складають електрохімічний ланцюг (гальванічний елемент). Як видно, в електрохімічних ланцюгах маються тверді фази (лівий і правий електроди) і рідкі фази (розчини, в які занурені електроди). Можуть бути також і газові фази, які межують розчином і електродами. Різниця потенціалів між двома точками визначається роботою, яку необхідно виконати, щоб перенести елементарну частинку електрики з однієї точки в іншу. Якщо обидві точки знаходяться в одній і тій же фазі, то робота переносу заряду буде електричною і різницю потенціалів між обраними точками можна вимірити чи обчислити. Якщо точки лежать у двох різних фазах, то перенос елементарної частинки електрики буде пов'язаний не тільки з електричною роботою, але і з хімічною, оскільки хімічні потенціали цієї частинки в різних фазах неоднакові. Тому енергетичний стан зарядженої частинки характеризується сумою хімічного потенціалу і її електричної енергії в даній фазі:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi, \quad (5.19)$$

де $\bar{\mu}_i$ – електрохімічний потенціал; μ_i – хімічний потенціал; z_i – заряд частинки; F – стала Фарадея; ϕ – різниця потенціалів між точкою всередині фази і нескінченно віддаленою точкою у вакуумі.

Умовою рівноваги для зарядженої частинки в двох фазах I і II буде рівність електрохімічних потенціалів:

$$\bar{\mu}_i^I = \bar{\mu}_i^{II}, \quad (5.20)$$

а робота перенесення зарядженої частинки з фази I у фазу II дорівнює різниці її електрохімічних потенціалів у цих фазах:

$$\bar{\mu}_i^I - \bar{\mu}_i^{II} = \mu_i^I - \mu_i^{II} + z_i F \phi^I - z_i F \phi^{II}. \quad (5.21)$$

При рівновазі ця робота дорівнює нулю.

У реальному процесі переносу елементарного заряду з однієї фази в іншу відбуваються одночасно хімічна й електрохімічна робота, тому можна визначити лише загальний енергетичний ефект пов'язаний з електрохімічним потенціалом, але не окремі його складові. З цієї причини абсолютну різницю електричних потенціалів, тобто стрибок потенціалу між двома різними фазами, визначити не вдається. Можна лише експериментально вимірити електрорушійну силу (ЕРС) електрохімічного ланцюга, що відповідає різниці потенціалів між двома точками розташованими в одній і тій же фазі. Цими точками можуть бути точки, розташовані в тому самому металі чи розташовані у вакуумі поблизу поверхні металу. Звичайно такі точки розташовуються в металі, що знаходиться на двох кінцях електрохімічного ланцюга. Якщо на двох кінцях ланцюга знаходиться однаковий метал, то такий ланцюг називають правильно розімкнутим ланцюгом (рис.5.4). В електрохімічному ланцюзі скачки потенціалів виникають на границі будь-яких фаз, які зустрічаються на шляху проходження струму.

Розглянемо природу виникаючих стрибків на прикладі ланцюга зображеної на (рис.5.4). Обидва виходи вольтметра V зроблені з того самого металу.

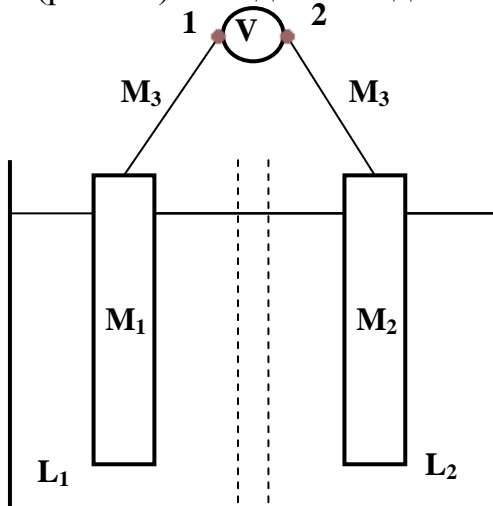


Рисунок 5.4 Схема вірно розімкнутого електрохімічного ланцюга

Високоомний вольтметр вимірює різницю потенціалів між двома металевими електродами M_1 і M_2 опущеними відповідно в розчини L_1 і L_2 . Через вольтметр йде мізерно малий струм (оскільки опір вольтметра нескінченно великий), тому можна припустити що між клемми 1 і 2 знаходиться вакуум. Ві-

дповідно до закону Кірхгофа, сума всіх стрибків потенціалу в замкнутому ланцюзі дорівнює нулю:

$$\varphi_{V-M_3} + \varphi_{M_3-M_2} + \varphi_{M_1-L_1} + \varphi_{L_1-L_2} + \varphi_{L_2-M_2} + \varphi_{M_2-M_3} + \varphi_{M_3-V} + E = 0 \quad (5.22)$$

де E – різниця потенціалів (електрорушійна сила), обмірювана вольтметром а інші складові являють собою стрибки потенціалу на межі фаз. Стрибки потенціалу на межі фаз вакуум – метал M_3 і метал M_3 – вакуум (φ_{V-M_3} і φ_{M_3-V}) називають поверхневими. Вони однакові за величиною і протилежні за знаком, тому взаємно компенсуються. Сума стрибків потенціалу $\varphi_{M_2-M_3}$ и $\varphi_{M_3-M_1}$ дорівнює $\varphi_{M_2-M_1}$. Останній називають контактним потенціалом. Стрибки потенціалу на границі метал 1– розчин 1 і розчин 2 – метал 2 ($\varphi_{M_1-L_1}$ и $\varphi_{L_2-M_2}$) є електродними потенціалами φ_1 і φ_2 (гальвані-потенціалами). Вони неоднакові за величиною і протилежні за знаком. Стрибок потенціалу на межі двох розчинів ($\varphi_{L_1-L_2}$) називають рідинним (дифузійним) потенціалом. Контактний і дифузійний потенціали по своїй природі можуть бути позитивними і негативними. З урахуванням зроблених визначень стрибків і їхніх знаків рівняння (5.22) можна записати у формі

$$E = \varphi_1 + \varphi_2 \pm \varphi_{\text{конт}} \pm \varphi_{\text{дифф}} \quad (5.23)$$

Електрорушійна сила електрохімічного ланцюга дорівнює алгебраїчній сумі стрибків потенціалів, що виникають на межах усіх фаз.

5.2.2 Теорії виникнення стрибка потенціалу на межі метал – розчин

Осмотична теорія електродного потенціалу була запропонована В. Нернстом у 1890 році. Вона заснована на трьох положеннях.

1 Електродний потенціал визначається стрибком потенціалу на межі метал-розчин.

2 Електродний потенціал виникає тільки в результаті обміну іонами між металом і розчином.

3. Рушійними силами обміну іонами є осмотичний тиск розчиненої речовини й електрохімічна пружність розчинення металу (P).

Відповідно до теорії Нернста, при зануренні металу в розчин, що містить його іони, відразу ж починається обмін іонами між металом і розчином. В залежності від природи металу і складу розчину можливі три випадки: 1) осмотичний тиск π більше пружності розчинення металу P ; 2) $\pi < P$ і 3) $\pi = P$. У перших двох випадках відбувається переважний перехід іонів чи з розчину в метал ($\pi > P$), чи з металу в розчин ($\pi < P$). Оскільки іони металу заряджені позитивно, то їх переважний перехід у яку-небудь сторону одразу приводить до появи в ній позитивного заряду, у той час як інша фаза зарядиться негативно. Різниця потенціалів буде прискорювати повільний процес і гальмувати швидкий. Через якийсь (дуже малий) проміжок часу стрибок потенціалу вирівняє швидкості обміну в обох напрямках. Надалі потенціал не буде змінюватися. Його стале значення відповідає рівновазі між металом і розчином і є мірою зміни вільної енергії Гіббса, що відповідає електродній реакції. В цих умовах осмотична робота $W = RT \ln(P/\pi)$ буде врівноважуватися електричною роботою $z\varphi$, тобто

$$RT \ln \frac{P}{\pi} = zF\varphi, \quad (5.24)$$

звідки

$$\varphi = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{\pi}. \quad (5.25)$$

Оскільки в теорії Нернста гальвані-потенціал ототожнюється з електродним потенціалом, то

$$\varphi_{\pm} = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{\pi}. \quad (5.26)$$

Рівняння показує, що при $\pi > P$ метал заряджається позитивно, а розчин – негативно і величина електродного потенціалу φ повинна бути позитивною. Якщо $\pi < P$, електродний потенціал є негативним. Якщо $\pi = P$, стрибок потенціалу дорівнює нулю. Нернст вважав, що до розчинів електролітів можна застосувати закони ідеальних газів, тому осмотичний тиск розчину можна виразити через концентрацію відповідних іонів: $\pi = RTC$, звідки

$$\varphi_{\pm} = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{RT} + \frac{RT}{zF} \ln C_{Me^{z+}}. \quad (5.27)$$

Якщо концентрація $C_{Me^{z+}} = 1$ моль/л, то

$$-\frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{RT} = \varphi_{\pm}^0, \quad (5.28)$$

де φ_{\pm}^0 – нормальний потенціал. Тому можна написати такий вираз для електродного потенціалу:

$$\varphi_{\pm} = \varphi_{\pm}^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_{Me^{z+}}. \quad (5.29)$$

Це рівняння Нернста не відрізняється від загального термодинамічного рівняння для електродного потенціалу. Якщо замість концентрації підставити активність, то нормальний потенціал Нернста буде тотожним зі стандартним потенціалом.

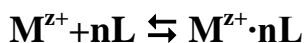
Теорія Нернста приводить до помилкового висновку про незалежність стандартного електродного потенціалу від природи розчинника, оскільки величина P не є функцією властивостей розчинника. Не можна також вважати правильним перше положення теорії, оскільки стрибок потенціалу на межі метал - розчин не збігається з електродним потенціалом, а є лише його частиною. В електродний потенціал входять деякі величини, які характеризують специфічну адсорбцію іонів на поверхні металу, а також роботу виходу іона з даного металу. Недоліком теорії Нернста є і те, що поняття про електролітичну пружність розчинення металу не має визначеного фізичного змісту. Усе це привело до необхідності перегляду теорії виникнення електродного потенціалу.

Сольватаційна теорія електродного потенціалу була вперше запропонована Л. В. Писаржевським (1912 – 1914). Відповідно до цієї теорії, під час виникнення електродного потенціалу головними процесами є:

1 іонізація електродного металу з появою в ньому іонів і вільних електронів



2 взаємодія розчинника з іонами металу, що знаходяться в кристалічних гратках



Перший процес не суперечить сучасним уявленням про природу металевого стану, відповідно до яких у вузлах кристалічних грат металу розташовуються його іони, що знаходяться в рівновазі з усупільненими валентними електронами. Другий процес є результатом взаємодії іонів металу з молекулами розчинника, а не результатом електролітичної пружності розчинення. Властивості сольватованих іонів залежать від природи розчинника.

Подальший розвиток сольватаційна теорія виникнення електродного потенціалу одержала в працях Р. А. Ізгаришева .

По Н. А. Ізгаришеву, у зверненої до розчину поверхні металу знаходяться і сольватовані іони металу $M^{z+} \cdot nL$ і адсорбовані молекули розчинника. Сольватовані іони металу можуть переходити з розчину в метал, втрачаючи свою сольватну оболонку і входячи до складу кристалічних грат. В той же час молекули розчинника можуть взаємодіяти з іонами металу M^{z+} і виривати їх з металевих грат. Звідси випливає, що величина електродного потенціалу залежить від міцності зв'язку іонів у металі і енергії сольватації іонів. Ці істотні положення були розвиті У. Герні (1932), який показав, що імовірність переходу сольватованого металевго іона з розчину на метал пропорційна числу металевих іонів, що контактують з боку розчину з поверхнею металу, а імовірність зворотних переходів пропорційна числу молекул розчинника, що знаходяться на поверхні металу. Оскільки енергетичний рівень іона в розчині і в металі неоднаковий, то зміни енергії в процесі обміну іонів можуть бути оцінені за допомогою діаграми.

Поеднуючи результати досліджень В. Нернста, Н.А. Ізгаришева й У. Герні, можна репрезентувати сольватаційну теорію виникнення електродного потенціалу таким чином. За рахунок іонізації електродного металу і сольватації іонів, що, утворюються, тобто за рахунок сумарної реакції



виникає стрибок потенціалу на межі розчин-метал. Кожна з зазначених реакцій характеризується певною енергією. Іонізація електродного металу характеризується енергією руйнування кристалічних ґрат, що дорівнює роботі виходу іона з металевих ґрат (U_M). Сольватація характеризується енергією сольватації ($U_{\text{сол}}$). Співвідношення $U_M/U_{\text{сол}}$ визначає напрямок сумарної реакції, а також знак і величину потенціалу.

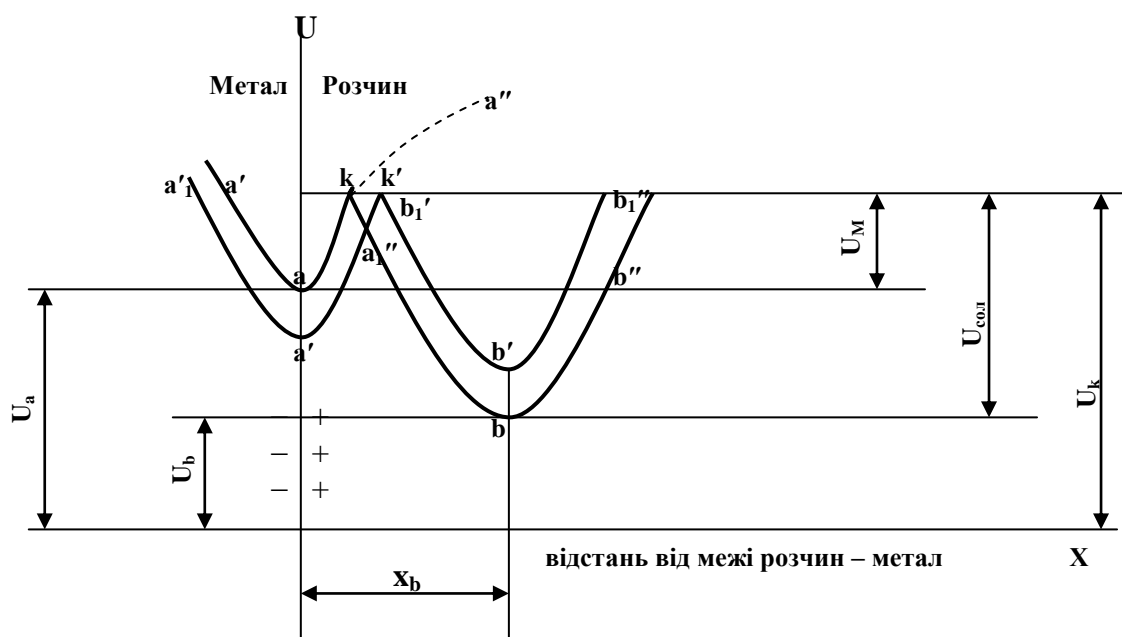


Рисунок 5.5 Енергетична характеристика процесу виникнення стрибка потенціалу на межі метал-розчин.

Припустимо, що метал M занурений у розчин, що містить його сольватовані іони $M^{z+} \cdot nL$ (рис. 5.5). Іони металу M^{z+} знаходяться в кристалічних ґратах металу й у розчині. Позначимо енергію іона металу M^{z+} розташованого на поверхні металу й умовно представленого точкою a , через U_a . Якщо намагатися переміщати іон углиб металу, його енергія буде зростати, тому що витрачається енергія на подолання сил відштовхування інших катіонів, що розташовані у вузлах кристалічних ґрат. На рис. 5.5 цей процес зображений кривою aa' . Для відриву іона від металу потрібно витратити енергію U_M . Енергія іона при цьому збільшується, що умовно показано кривою aa'' . Відділений від поверхні іон у розчині сольватується, при цьому виділяється енергія сольватації $U_{\text{сол}}$.

Сольватований іон $M^{z+} \cdot nL$, який розташовано, наприклад, на відстані x_b від межі розчин - метал (точка b), має енергію U_b , що менше енергії U_a . Зменшення енергії іона показано кривою $a''b$. Переміщення сольватованого іона з точки b ближче до металу чи далі від нього пов'язано з витратою енергії на подолання сил відштовхування з боку інших іонів розчину. Енергія іону при цьому зростає по кривих bb' і bb'' . Енергія U_k у точках k і k' являє собою енергетичний бар'єр процесу переходу іону з металу в розчин і назад. Робота виходу іона з металу і енергія його сольватації обчислюються по співвідношеннях

$$U_m = U_k - U_a; \quad U_{\text{сол}} = U_k - U_b. \quad (5.30)$$

Якщо $U_{\text{сол}} > U_m$, то іони металу будуть переходити в розчин, тому що всі процеси йдуть вбік зменшення енергії. В металі створюється надлишок електронів, тому він заряджається негативно. В розчині створюється надлишок позитивних зарядів (іонів). Якщо $U_{\text{сол}} < U_m$, то буде спостерігатися перехід іонів з розчину в метал, при цьому вони втрачають сольватну оболонку. Метал набуває позитивного заряду, а розчин – негативного.

Зарядження металу і розчину супроводжується зміною U_a та U_b . Припустимо, що $U_{\text{сол}} > U_m$, що відповідає рис. 5.5. Негативний заряд, що одержує метал, приводить до зниження енергії іонів на металі і точка a , а разом з нею вся крива $a'a''$ переміщаються вниз (крива $a_1'a_1a_1''$). Позитивний заряд, що одержує розчин, підвищує енергію іонів у розчині тому точка b і вся крива $b'bb''$ переміщаються вгору (крива $b_1'b_1b_1''$). Електростатична взаємодія між металом та іонами розчину перешкоджає безмежному переходу іонів в одному напрямку. У підсумку, коли $U_a = U_b$, у системі метал – розчин устанавлюється рухлива рівновага. На межі двох фаз формується подвійний електричний шар, якому відповідає певне значення потенціалу. Як було зазначено вище, умовою рівноваги в системах із зарядженими частинками, є рівність електрохімічних потенціалів $\bar{\mu}_i$ кожного сорту частинок у контактуючих фазах 1 і 2. Оскільки

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi, \quad (5.31)$$

а при рівновазі

$$\mu_i^{\text{I}} = \mu_i^{\text{II}}, \quad (5.32)$$

$$\text{то } \mu_i^{\text{I}} + z_i F \varphi^{\text{I}} = \mu_i^{\text{II}} + z_i F \varphi^{\text{II}}. \quad (5.33)$$

Звідси стрибок потенціалу між фазами виразиться рівнянням

$$\Delta \varphi = \frac{\mu_i^{\text{I}} - \mu_i^{\text{II}}}{z_i F}. \quad (5.34)$$

Хімічний потенціал іону в металі (μ_i^{II}) можна вважати сталим, а хімічний потенціал іону в розчині виражається рівнянням

$$\mu_i^{\text{I}} = \mu_i^0 + RT \ln a_i. \quad (5.35)$$

Тоді

$$\Delta \varphi = \frac{\mu_i^0 - \mu_i^{\text{II}}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i = \Delta \varphi^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i, \quad (5.36)$$

де $\Delta \varphi^0$ – стандартний потенціал електроду при $a_i = 1$, а $\Delta \varphi = \varphi$. Вираз для потенціалу електрода приймає вигляд

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i. \quad (5.37)$$

Це рівняння не відрізняється від рівняння Нернста.

5.2.3 Дифузійний потенціал. Ланцюги з переносом і без переносу іонів

Аби зрозуміти сутність дифузійного потенціалу, припустимо, що в ланцюзі межують два розчини L_1 і L_2 того ж самого електроліти КА різних концентрацій. У цьому випадку відбувається дифузія іонів з розчину L_1 , більш концентрованого, у розчин L_2 більш розведений. Якщо швидкість дифузії катіонів більше, ніж аніонів, то за якийсь час з першого розчину в другий перейде більше катіонів, ніж аніонів. В результаті цей розчин L_2 буде містити надлишок позитивних зарядів, а розчин L_1 – негативних. Кожен розчин матиме заряд. Різниця потенціалів, що встановилася між розчинами, відповідає дифузійному потенціалу. Величина дифузійного потенціалу залежить від температури, кон-

центрації і рухливостей K^+ і A^- , а в цілому від іонного складу розчинів L_1 і L_2 . Звичайно вона не перевищує десятків мілівольтів.

Відповідно до рівняння (5.23) ЕРС електрохімічного ланцюга включає дифузійний потенціал. Однак розрахунок і експериментальне визначення дифузійного потенціалу утруднені, тому $\Phi_{\text{дифф}}$ намагаються звести до мінімальної величини. Для цього заповнюють електролітичний (сольовий) місток, що представляє собою П - подібну трубку, насиченим розчином електроліту з близькими рухливостями іонів (частіше всього КС1). Електролітичний місток розташовують між розчинами, тому замість однієї рідинної межі виникають дві. Оскільки концентрація іонів у розчині електролітичного містка вище, ніж у розчинах, то через рідинні границі дифундують практично тільки іони K^+ і Cl^- . На обох межах виникають малі і протилежні за знаком дифузійні потенціали які взаємно компенсуються. Ланцюги, у яких маються межі рідина-рідина, називають ланцюгами переносом іонів. Ланцюги, що не мають рідинних меж, називають ланцюгами без переносу іонів .

5.2.4 Гальванічний елемент. Хімічні і концентраційні гальванічні елементи

В електрохімічному ланцюзі розрізняють зовнішній і внутрішній ланцюги. Зовнішній ланцюг – це клема електродів і прилад для виміру ЕРС. Внутрішній ланцюг являє собою гальванічний елемент .

Хімічним гальванічним елементом називають пристрій із двох електродів, в якому хімічна енергія перетворюється в електричну .

Між розчинами окремих електродів установлюють контакт за допомогою електролітичного містка, заповненого насиченим розчином КС1. Електролітичний місток забезпечує електропровідність між розчинами, але перешкоджає їхньої взаємної дифузії.

В гальванічному елементі самі по собі рівноважні електроди утворюють нерівноважну систему. Причиною нерівноважності є різниця густини електро-

нів в металах і отже їх прагнення переходити від одного металу до іншого по зовнішньому ланцюгу. Одночасно у внутрішньому ланцюзі відбувається перехід іонів. Наприклад якщо в зовнішньому ланцюзі (рис. 5.4) електрони перемі-

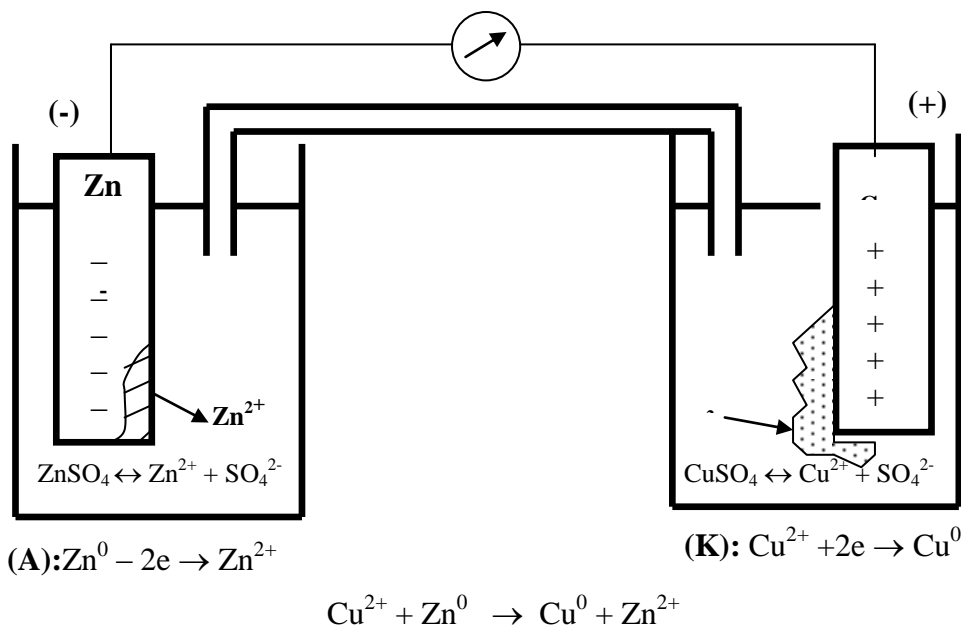
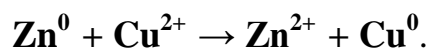


Рисунок 5.6 Схематичне зображення гальванічного елемента Даніеля – Якобі

щуються ліворуч праворуч, то на лівому електроді відбувається реакція окислювання $M_1 \rightarrow M_1^{z+} + ze^-$, а на правому – реакція відновлення $M_2^{z+} + ze^- \rightarrow M_2$. Електрод, на якому відбувається процес окислення, в електрохімії називають анодом, електрод, на якому відбувається процес відновлення, називають катодом. Катіони у внутрішньому ланцюзі рухаються від M_1 до M_2 . Перенос катіонів відбувається доти, поки не створюється певне (рівноважне) для кожної температури співвідношення концентрацій (активностей) електролітів у двох розчинах. Прикладом може бути гальванічний елемент Даніеля – Якобі (рис. 5.6). Розімкнутий елемент знаходиться в загальмованому нерівноважному стані і може перебувати в цьому стані як завгодно довго. Замикання електродів металевим провідником знімає гальмування. На цинковому електроді (електрохімічно більш активному) відбувається термодинамічно необоротний процес окислення металевого цинку, на мідному електроді – термодинамічно необоротний процес відновлення іонів міді.

Сумарний струмоутворюючий процес виражається рівнянням



В загальному випадку анодом в гальванічному елементі є завжди той електрод, потенціал якого менше (більш негативний).

На практиці іноді застосовують концентраційні гальванічні елементи, які складаються з двох однакових електродів (наприклад срібних) занурених в розчин того самого електроліту (наприклад AgNO_3), але різних концентрацій. Джерелом електричного струму в такому елементі служить робота переносу електроліту з більш концентрованого в більш розведений розчин. В такому гальванічному елементі електрод з меншою концентрацією електроліту відіграє роль аноду, а електрод з більшою концентрацією – роль катоду.

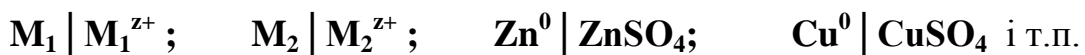
5.2.5 Схематичне зображення електродів і гальванічного елемента.

Умовні позначення

Хімічний гальванічний елемент прийнято позначати схемою



Суцільними вертикальними лініями позначають поверхні розподілу фаз т – т і т – р, штриховими – поверхні розподілу двох розчинів (положення електролітичного містка) . Електрод разом з розчином, в який він занурений, називають напівелементом. Напівелементи зображують таким чином:



При замиканні гальванічного елемента виникає ЕРС, рівна різниці потенціалів напівелементів: з потенціалу напівелемента, на якому відбувається відновлення (праворуч, позитивний електрод, катод), віднімають потенціал напівелемента, на якому відбувається окислювання (ліворуч, негативний електрод, анод). При такому записі ЕРС ланцюга буде позитивною. Тому рівняння сумарної реакції записують так, щоб у лівій частині був метал негативного електроду (наприклад, $\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$). Концентраційний гальванічний елемент, що складається з двох срібних електродів, занурених у розчин AgNO_3 різних концентрацій, зображують таким чином:



Якщо $C_1 < C_2$, то на лівому електроді (аноді) металеве срібло окислюється, посилаючи в розчині іони Ag^+ . На правому електроді (катоді) іони Ag^+ відновлюються, повідомляючи електроду позитивний заряд.

Якщо електрод не обмінюється іонами з розчином, то його символ розміщують в дужках. Наприклад, електрод із платини, насиченої воднем, занурений в розчин сірчаної кислоти (водневий електрод), позначають **(Pt)** $H_2 | H_2SO_4$.

5.2.6 Термодинаміка гальванічного елементу

В гальванічних елементах (рис. 5.4 і 5.6) хімічні реакції на електродах відбуваються тим повільніше, чим більший опір має зовнішній ланцюг (споживач струму, вольтметр). Принципово можна замкнути електроди провідником нескінченно великого опору, і реакція буде йти нескінченно повільно, так що в кожен момент буде існувати рівновага між електродами і розчинами. Такий стан реакції є оборотним. У випадку термодинамічно оборотного процесу одержують максимальну електричну роботу. Вона дорівнює ЕРС елемента E , помноженої на перенесений заряд. Якщо під час реакції відбудеться відновлення і окислення z молів однозарядних іонів, то, за законом М. Фарадея, перенесений заряд дорівнює zF , де F – число Фарадея. Електрична робота в ізобарно-ізотермічному процесі відбувається за рахунок зменшення енергії Гіббса, тому

$$-\Delta G = zFE. \quad (5.38)$$

Підставивши цей вираз в рівняння Гіббса-Гельмгольца (2.95), одержують

$$-zFE = \Delta H - T\Delta S. \quad (5.39)$$

Відповідно до (2.111) і $\Delta G = -zFE$

$$\Delta S = -\frac{d\Delta G}{dT} = zF \frac{dE}{dT}. \quad (5.40)$$

Звідси

$$-zFE = \Delta H - TzF \frac{dE}{dT}, \quad (5.41)$$

$$\Delta H = -zF \left(E - T \frac{dE}{dT} \right). \quad (5.42)$$

Похідну dE/dT називають температурним коефіцієнтом ЕРС. В залежності від природи гальванічного елемента він може бути позитивним і негативним.

Рівняння (5.42) дозволяє обчислити тепловий ефект реакції, що відбувається в гальванічному елементі, шляхом виміру ЕРС і її температурного коефіцієнта. Для визначення константи рівноваги цієї реакції використовують рівняння

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a. \quad (3.58)$$

Беручи до уваги, що

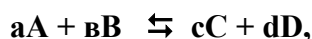
$$\Delta G^0 = -zFE^0$$

де E^0 – стандартна ЕРС при активностях всіх іонів у розчині, рівних одиниці, з виразу (3.58) випливає:

$$\ln K_a = \frac{zFE^0}{RT}, \quad \text{а } \lg K_a = \frac{zFE^0}{2,3RT} \quad (5.43)$$

5.2.7 Загальний вираз для ЕРС гальванічного елемента і потенціалу окремого електрода

Якщо активності іонів, що беруть участь в електрохімічній реакції, не дорівнюють одиниці, то для оцінки зменшення енергії Гіббса замість рівняння (3.58) застосовують рівняння ізотерми (3.50). Наприклад, для реакції



$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{a'_C{}^c a'_D{}^d}{a'_A{}^a a'_B{}^b} - \ln K_a \right) = -RT \ln K_a + RT \ln \frac{a'_C{}^c a'_D{}^d}{a'_A{}^a a'_B{}^b} \quad (3.50)$$

З урахуванням (3.58) і (5.38) рівняння (3.50) здобуває вид

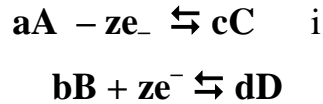
$$-zFE = -zFE^0 + RT \ln \frac{a'_C{}^c a'_D{}^d}{a'_A{}^a a'_B{}^b}. \quad (5.44)$$

Звідси випливає загальний вираз для ЕРС гальванічного елемента

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a'_C a'_D}{a'_A a'_B}, \quad (5.45)$$

де E^0 – стандартна ЕРС ланцюга.

Хімічну реакцію, що відбувається в елементі, можна розбити на дві сполучені реакції, що проходять в окремих напівелементах:



Відповідно і вираження для потенціалів окремих електродів (φ_1 і φ_2) можуть бути отримані за допомогою рівняння ізотерми:

$$\varphi_1 = \varphi_1^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a'_C}{a'_A}, \quad (5.46)$$

$$\varphi_2 = \varphi_2^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a'_D}{a'_B}, \quad (5.47)$$

де φ_1^0 і φ_2^0 – стандартні потенціали електродів.

На металевих електродах звичайно відбуваються реакції типу



Відповідно до цієї реакції, а також з урахуванням того, що активність твердої речовини (металу) при даній температурі є сталою і дорівнює одиниці, одержують вираз для потенціалу окремого електрода, оборотного щодо катіона металу:

$$\varphi_+ = \varphi_+^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_M}{a_{M^{z+}}} = \varphi_+^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}. \quad (5.48)$$

Якщо в потенціалвизначаючому процесі беруть участь аніони, то, відповідно до реакції $A + ze^- \rightarrow A^{z-}$, одержують вираз для потенціалу окремого електрода, оборотного щодо аніона:

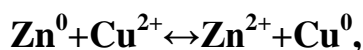
$$\varphi_- = \varphi_-^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}}. \quad (5.49)$$

(Активність окисленої форми аніона приймають за одиницю.) Вираз для потенціалу електрода в загальній формі

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{відн}}} = \varphi^0 + \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{відн}}} \quad (5.50)$$

було виведено Нернстом. В цьому рівнянні множник $2,303RT/(zF)$ при $T = 298\text{K}$ дорівнює $\frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298}{96500z} = \frac{0,0591}{z}$. Рівняння Нернста (5.50) показує,

що потенціал електрода φ залежить від його природи (природа характеризується величиною стандартного потенціалу φ^0), температури і активності іонів в даному розчині. Відповідно до загальних виразів (5.45) і (5.50) рівняння для ЕРС елемента Даніеля–Якобі, в якому відбувається реакція



можна представити в розгорнутому вигляді:

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 - \frac{0,0591}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$\text{чи} \quad E = E^0 - \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}, \quad (5.51)$$

$$\text{де} \quad E^0 = \varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0. \quad (5.52)$$

У вираз для ЕРС концентраційного елемента не входить значення стандартної ЕРС E^0 , тому що обидва електроди і їхні стандартні потенціали однакові. Наприклад, для елемента, приведенного в розділі 5.2.5,

$$E = \frac{0,0591}{z} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (5.53)$$

5.2.8 Стандартний потенціал.

Воднева шкала стандартних потенціалів

Стандартний потенціал φ^0 залежить від природи електрода і характеризує його електрохімічну активність. Для даного розчинника і даної температури величина стандартного потенціалу є сталою. Абсолютне значення φ^0 визначити неможливо, тому що за допомогою вольтметра вимірюють тільки різни-

цю потенціалів двох електродів. Тому для виміру φ^0 складають елементи зі стандартного водневого електрода (СВЕ), потенціал якого умовно приймають за нуль при будь-якій температурі, і стандартного досліджуваного електрода. СВЕ зображений на рисунку 5.7.

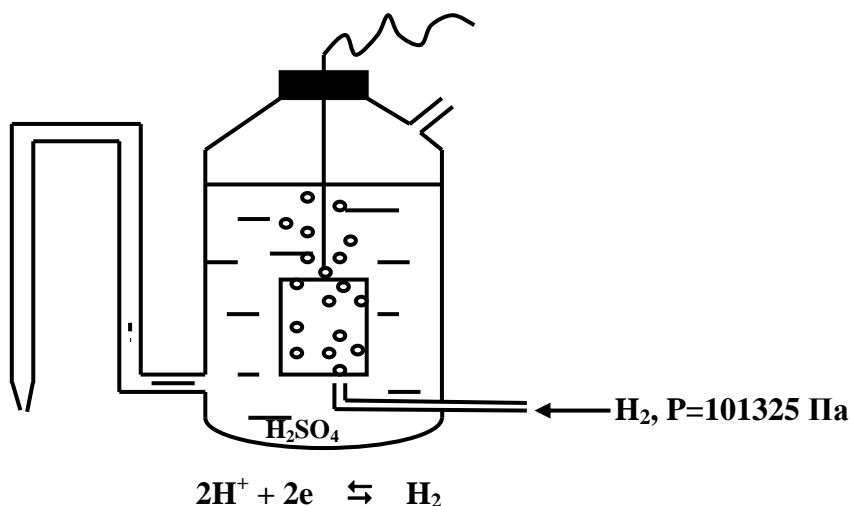


Рисунок 5.7 Будова стандартного водневого електрода

Він складається з платинової пластинки, зануреної в розчин сірчаної кислоти з активністю іонів водню, рівній одиниці. Платинова пластинка знаходиться під струмом газоподібного водню, подаваного під тиском 101325 Па (1атм) при сталій стандартній температурі 298К (більш докладно про водневий електрод див. розділ 5.2.8).

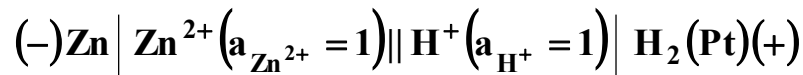
Фізичний зміст стандартного потенціалу можна встановити за допомогою рівняння (5.23). Якщо в цьому рівнянні $\varphi_2 = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$, то ЕРС елемента дорівнює стандартному потенціалу електрода:

$$E = \varphi_1^0 + \varphi_{\text{конт}} \pm \varphi_{\text{дифф}} \quad (5.54)$$

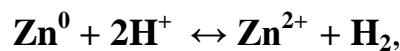
Це значить, що стандартний потенціал електрода містить контактний і неврахований дифузійний потенціал, тобто містить невимірні величини і тому не є абсолютним. Однак він точно визначає при стандартних умовах ($P = 101325 \text{ Па}$ і $T = 298\text{К}$) стандартну енергію Гіббса цієї окислювально-відновної реакції, що відбувається на електроді. Таким чином

за стандартний потенціал приймають потенціал електрода з активністю іонів, рівній одиниці, при стандартних умовах, вимірний відносно стандартного водневого електрода.

Вимірюючи в стандартних умовах ЕРС елемента зі СВЕ і стандартного досліджуваного електрода, одержують φ^0 досліджуваного електрода у водневій шкалі. Наприклад, ЕДС елемента



в якому відбувається реакція



дорівнює $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = -0,762\text{В}$. Стандартний потенціал має негативний знак, якщо електрод негативний стосовно СВЕ, і має позитивний знак, якщо електрод позитивний стосовно СВЕ.

Розташовані у певному порядку стандартні потенціали утворюють ряд напруг (водневу шкалу). Значення стандартних потенціалів деяких електродів по водневій шкалі представлені в табл. 5.2.

Якщо з напівелементів, в які входять два різних метали, скласти гальванічний елемент, то вище розташований в табл. 5.2 метал у порівнянні з нижче розташованим буде мати негативний потенціал і буде відігравати в такому гальванічному елементі роль анода. При відніманні з більш позитивного потенціалу більш негативного незалежно від знаків потенціалів завжди виходить позитивне значення ЕРС. Іншими словами, для розрахунку ЕРС гальванічного елемента слід користуватися формулою

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}. \quad (5.55)$$

Знаючи стандартні електродні потенціали, можна, користуючись формулою Нернста (5.50), обчислити потенціали напівелементів при будь-яких активностях потенціалвизначаючих іонів.

Таблиця 5.2 Стандартні електродні потенціали у водяному середовищі при 298 К.

Електрод	Електродний процес	ϕ^0 , В
Li^+/Li^0	$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}^0$	-3,24
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}^0$	-0,762
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^0$	-0,441
$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0$	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}^0$	-0,403
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^0$	-0,140
$2\text{H}^+/\text{H}_2$	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
$\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-$	$\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$	+0,199
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^0$	+0,345
$\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3, 2\text{H}^+$	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,560
Hg^+/Hg^0	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,789
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}(\text{Pt})$	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771
Ag^+/Ag^0	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}^0$	+0,799
$\text{Cl}_2/\text{Cl}^-(\text{Pt})$	$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	+1,44
$2\text{F}^-/\text{F}_2(\text{Pt})$	$2\text{F}^- + 2e^- \rightleftharpoons \text{F}_2$	+2,87

5.2.9 Оборотні і необоротні електроди

Оборотні електроди і складені з них оборотні елементи можуть бути розглянуті в термодинамічно оборотному (рівноважному) стані. Як уже вказувалося вище, умовою, що визначає термодинамічну оборотність елемента, є протікання через нього нескінченно малого струму. Якщо через елемент проходить вимірний струм, то він перестає бути термодинамічно оборотним і переходить чи у хімічне джерело струму, чи в електролізер.

Оборотно працюючі елементи – це такі елементи, у яких після розмикання ланцюга на кожному електроді встановлюється рівновага. В оборотному

елементі реакцію можна припинити, приєднавши до нього зовнішнє джерело струму з таким же значенням ЕРС, але протилежного напрямку. Якщо збільшити ЕРС зовнішнього джерела струму на малу величину, то реакція піде в зворотному напрямку.

Якщо після розмикання ланцюга процес на електродах продовжується, а при зміні напрямку електричного струму відбуваються інші реакції, не зворотні одна одній, то елемент є необоротним. Прикладом оборотного елемента є розглянутий раніше елемент Даніеля - Якобі, в якому при зміні напрямку струму реакція $Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu^0$ змінює напрямок. Електрод $Cu^0 | CuSO_4$ є оборотним, тому що при зміні напрямку струму відбуваються реакції $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$ і $Cu^0 - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$. По властивостях речовин, що беруть участь у потенціалвизначаючих процесах, а також по будові всі оборотні електроди поділяють на такі групи: електроди першого і другого роду; окислювально - відновні і іонселективні.

Електроди першого роду. Водневий газовий електрод. До електродів першого роду відносять металеві електроди, оборотні щодо катіонів, і неметалеві, оборотні щодо аніонів. Оборотність електрода щодо тих чи інших іонів означає залежність його потенціалу від концентрації (активності) даних іонів. Прикладами металевих електродів типу $M | M^{z+}$ є розглянуті раніше $Zn^0 | Zn^{2+}$; $Cu^0 | Cu^{2+}$; $Ag^0 | Ag^+$ та ін. Електродний потенціал їх визначається рівнянням Нернста (5.50) і залежить тільки від концентрації (активності) одного виду іонів металу. Для електродів, оборотних щодо аніонів, застосовне рівняння (5.49). Прикладом металоїдного електрода, оборотного щодо аніона, може служити селеновий електрод $Se | Se^{2-}$.

До електродів першого роду відносять також газові електроди, які можуть бути оборотні щодо катіону чи аніону. Їх створюють за схемою: (метал) – газ – розчин. Метал в газових електродах необхідний як переносник електронів і для створення поверхні, на якій відбувається реакція. Метал повинен бути інертним щодо речовин, що знаходиться в розчині. Типовим прикладом газового електроду є водневий електрод $(Pt)H_2 | H^+$. Раніше (див. рис. 5.7) був роз-

глянутий стандартний водневий електрод. Водневий електрод, застосований на практиці, ($C, a_{H^+} \neq 1$) може мати різну будову. Механізм виникнення потенціалу на водневому електроді практично не відрізняється від розглянутого раніше: молекулярний водень адсорбується платиною, розпадається на атоми, що окисляються. Іони, що утворилися, гідратуються молекулами води, переходять у розчин подібно тому, як вони переходять із кристалічних ґрат металу; іони водню можуть також переходити з розчину на поверхню платини, утворюючи подвійний електричний шар з відповідним стрибком потенціалу. Потенціал водневого електроду залежить від температури, концентрації іонів водню в розчині і тиску водню на поверхні електрода. Якщо на електроді відбувається реакція $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$, то

$$\varphi_{2H^+/H_2} = 0,0591 \lg \frac{a_{H^+} P_{H_2}^0}{P_{H_2}} \quad (5.56)$$

де P_{H_2} – парціальний тиск водню на поверхні електроду, $P_{H_2}^0$ – стандартний тиск водню. Якщо $P_{H_2} = P_{H_2}^0$, то

$$\varphi_{2H^+/H_2} = 0,0591 \lg a_{H^+} = -0,0591 \text{pH} . \quad (5.57)$$

Отже, вимірявши величину потенціалу водневого електроду в будь-якому розчині, можна встановити його рН. Водневий електрод дає відтворені значення потенціалів. Недоліком його є велика чутливість до умов роботи: необхідний високий ступінь чистоти водню, активний стан поверхні платини, відсутність окислювачів і відновників у досліджуваному розчині.

Електроди другого роду. Каломельний і хлорсрібний електроди. Електроди другого роду складаються з металу, важко розчинної солі цього металу і другої сполуки, добре розчинної і з тим же аніоном, що і перша сполука. Умова позначка таких електродів $M | MA | A^z$. Представниками електродів дру-

ного роду є хлорсрібний і каломельний електроди. Завдяки простоті виготов-

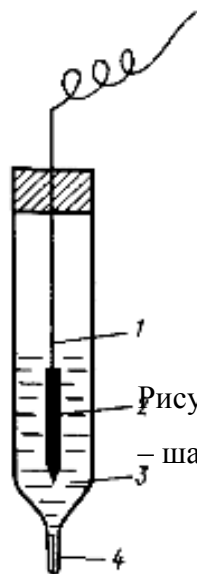


Рисунок 5.8. Хлорсрібний електрод: 1 – срібний дріт; 2 – шар AgCl; 3 – розчин KCl; 4 – мікроотвір.

лення і

відмінної відтворюваності потенціалу їх широко застосовують як електроди порівняння при складанні різноманітних гальванічних елементів, а також замість СВЕ при визначенні потенціалів інших електродів.

Хлорсрібний електрод $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$ (рис.5.8) являє собою срібний дріт, покритий шаром AgCl, занурений в насичений розчин KCl, що знаходиться в посудині з мікроотвором для контакту з досліджуванним розчином. Основному хімічному процесу



є супутньою реакція розчинення чи осадження солі AgCl:



Сумарний процес:



визначає вид рівняння для розрахунку потенціалу електроду, оборотного щодо аніона:

$$\varphi_{\text{AgCl}, \text{Ag}^0 / \text{Cl}^-} = \varphi_{\text{AgCl}, \text{Ag}^0 / \text{Cl}^-}^0 - 0,0591 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (5.58)$$

Щоб з'ясувати фізичний зміст стандартного потенціалу хлорсрібного електрода, необхідно розглянути цей електрод другого роду як електрод першого роду, оборотний щодо катіонів, тобто як срібний електрод, оборотний щодо іонів срібла. В цьому випадку

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + \frac{0,0591}{1} \lg \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}^0}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + 0,0591 \lg a_{\text{Ag}^+}, \quad (5.59)$$

де $a_{\text{Ag}^0} = 1$. Оскільки активності катіонів і аніонів важкорозчинної солі AgCl у насиченому розчині пов'язані добутком розчинності

$$a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = \text{ДР}_{\text{AgCl}} \quad (5.60)$$

то зміна активності катіонів спричиняє зміну активності аніонів. Якщо a_{Ag^+} в рівнянні (5.59) замінити на $\frac{\text{ДР}_{\text{AgCl}}}{a_{\text{AgCl}}}$ з (5.60), то одержимо вираз для

потенціалу електрод, оборотного щодо іона хлору :

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + 0,0591 \lg \text{ДР}_{\text{AgCl}} - 0,0591 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (5.61)$$

Оскільки a_{Ag^+} визначено з двох рівноваг (а) і (б), то потенціали $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}$ з (5.61) і $\varphi_{\text{AgCl,Ag}^0/\text{Cl}^-}$ з (5.58) однакові. Порівняння виразів (5.58) і (5.61) показує, що

$$\varphi_{\text{AgCl,Ag}^0/\text{Cl}^-}^0 = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + 0,0591 \lg \text{ДР}_{\text{AgCl}}. \quad (5.62)$$

Звідси випливає, що по відомій величині потенціалу електрода, оборотного щодо катіона, знаючи ДР важкорозчинної сполуки металу, можна розрахувати потенціал електрода, оборотного щодо аніона і навпаки. Рівняння (5.61) і (5.62) показують, що за стандартний потенціал хлорсрібного електрода приймають потенціал електрода з $a_{\text{Cl}^-} = 1$. Хлорсрібний електрод є оборотним щодо хлорид-іона. В присутності значної кількості хлорид-іонів, отриманих при дисоціації KCl , рівновага (б) сильно зміщена вліво, концентрація іонів Ag^+ стає дуже малою, а концентрацію іонів Cl^- можна вважати однаковою з концентрацією розчиненого KCl . Потенціал хлорсрібного електрода з насиченим розчином KCl дорівнює $+0,222$ В при 25 С.

Каломельний електрод $(\text{Pt})\text{Hg}^0 \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl}$ (рис.5.9) являє собою суміш рідкої ртуті Hg^0 і каломелі Hg_2Cl_2 , поміщену в посудину, до дна якої занурено платиновий дріт, приварений до мідного провідника.

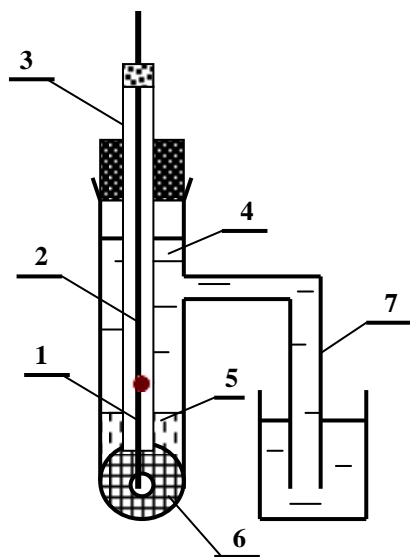
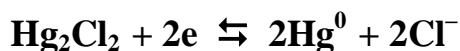


Рисунок 5.9 Каломельний електрод: 1 – платина; 2 – мідний дріт; 3 – скляна трубка; 4 – розчин KCl ; 5 – паста Hg_2Cl_2 ; 6 – ртуть; 7 – електролітичний місток

З метою ізоляції на мідний дріт надягають скляну трубочку, у якій дріт закріплюють нерухомо. Платина в каломельному електроді служить переносником електронів. В посудину наливають ртуть так, щоб платина була нею покрита. На ртуть поміщають пасту, отриману розтиранням ртуті з каломелью у насиченому розчині KCl , а потім насичений розчин KCl . Посудину закривають пробкою.

У відповідності до потенціалутворюючого процесу



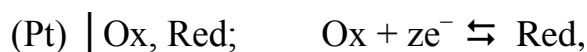
вираз для потенціалу каломельного електрода має вигляд

$$\varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}^0 / \text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}^0 / \text{Cl}^-}^0 = -0,0591 \lg a_{\text{Cl}^-}. \quad (5.63)$$

Міркування щодо фізичного змісту $\varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}^0 / \text{Cl}^-}^0$ і залежності потенціалу електрода від концентрації хлорид-іонів аналогічні міркуванням для хлор-срібного електрода.

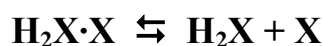
Потенціал каломельного електрода з насиченим розчином KCl дорівнює $+0,242$ В при 25 С.

Окислювально - відновні електроди (редокс - електроди). Оскільки всі потенціалутворюючі процеси відбуваються за участю електронів, кожен електрод може бути названий окислювально - відновним. Однак окислювально - відновними умовилися називати такі електроди, метал яких не приймає участі в окислювально - відновній реакції, а є тільки переносником електронів, процес же окислювання - відновлення відбувається між іонами, що знаходяться в розчині. Схему електрода і рівняння потенціалутворюючого процесу записують у вигляді



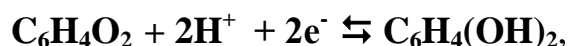
де Ox і Red – умовні позначення окисленої і відновленої форм речовини (Fe^{3+} і Fe^{2+} ; Sn^{4+} і Sn^{2+}). Звідси з'явилася назва редокс - електроди. Найбільш широко застосовуваним редокс - електродом є хінгідронний електрод.

Хінгідронний електрод $Pt | C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2, H^+$ чи $(Pt) | X, H_2X, H^+$ складається з платинової пластинки (чи дроту), зануреної в насичений розчин хінгідрону. Останній являє собою комплексну сполуку, утворену з хінону $C_6H_4O_2$ (X) і його відновлені форми $C_6H_4(OH)_2$ (H_2X) – гідрохінону. При дисоціації хінгідрону



утворюється еквімолекулярна суміш хінону і гідрохінону. Хінгідрон важко розчиняється в воді і у кислих розчинах, тому легко утворюється насичений розчин. Досить додати 0,1 – 0,2 мг на 20 мл досліджуваного розчину.

На хінгідронному електроді відбувається реакція



якої відповідає вираз для потенціалу

$$\varphi_{X, H_2X, H^+} = \varphi_{X, H_2X, H^+}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a_X a_{H^+}^2}{a_{H_2X}}. \quad (5.64)$$

Якщо прийняти, що коефіцієнти активності хінону і гідрохінону однакові, то активності хінону і гідрохінону будуть однакові. У зв'язку з цим рівняння (5.64) спрощується:

$$\varphi_{\text{X,Н}_2\text{X,Н}^+} = \varphi_{\text{X,Н}_2\text{X,Н}^+}^0 + 0,0591 \lg a_{\text{Н}^+} = \varphi_{\text{X,Н}_2\text{X,Н}^+}^0 - 0,0591 \text{pH} \quad (5.65)$$

Стандартним потенціалом хінгідронного електроду ($\varphi_{\text{X,Н}_2\text{X,Н}^+}^0$) називають потенціал електроду з $a_{\text{X}} = a_{\text{Н}_2\text{X}} = a_{\text{Н}^+} = 1$.

Стандартний потенціал хінгідронного електроду дорівнює 0,699 В при 25°C. В кислому середовищі реакція відновлення хінону зміщується вправо і $\varphi_{\text{X,Н}_2\text{X,Н}^+}$ має позитивний знак. В лужному середовищі зазначена реакція йде в зворотному напрямку і $\varphi_{\text{X,Н}_2\text{X,Н}^+}$ має негативний знак. При $\text{pH} > 8$ хінгідронний електрод застосовувати неможливо через наявність побічної реакції $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_4\text{O}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$, що порушує еквімолекулярність між H_2X і X .

Хінгідронний електрод дуже зручний у застосуванні завдяки простоті будови і стійкості потенціалу, однак він має недолік: його не можна застосовувати для дослідження лужних розчинів і в присутності сторонніх окислювачів і відновників.

Іонообмінні електроди. Складний електрод. До іонообмінних відносять такі електроди, що складаються з двох фаз: іоніту і розчину, а потенціал на межі розділу фаз виникає за рахунок іонообмінного процесу, в результаті якого поверхні іоніту і розчину здобувають електричні заряди протилежного знаку.

Іоніти володіють підвищеною виборчою здатністю стосовно певного виду іонів, що знаходяться в розчині, тому електроди називають також іонселективними. Відомі іонселективні електроди, оборотні щодо іонів натрію, калію, кальцію, і ін.

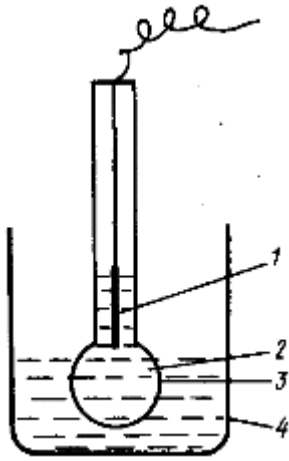
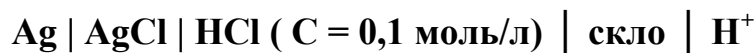


Рисунок 5.10 Скляний електрод: 1 – внутрішній електрод; 2 – внутрішній розчин – 0,1М розчин HCl; 3 – скляна мембрана; 4 – посудина з розчином, що досліджується

Скляний електрод (рис. 5.10)



є найважливішим представником іонообмінних (іонселективних) електродів. Він являє собою тонкостінну кульку зі спеціального сорту струмопровідного скла, яка наповнена розчином HCl концентрації 0,1 моль/л. В розчин HCl занурений допоміжний хлорсрібний електрод, він служить зовнішнім виводом до одному з полюсів приладу для виміру потенціалу. Скляний електрод занурюють у досліджуваний розчин з невідомою концентрацією певних іонів, в який занурюють також електрод порівняння (хлорсрібний чи каломельний). Електрод порівняння приєднують до іншого полюсу приладу. Таким чином, гальванічний елемент, в якому один з електродів скляний, включає два електроди порівняння (внутрішній і зовнішній).

Застосування скляного електрода засноване на тім, що катіони K^+ , Na^+ , Li^+ , що містяться в структурі скла, можуть обмінюватися з катіонами розчину (H^+), в той час як аніони, що складають міцну основу скла, в обміні з аніонами розчину брати участь не можуть. Обмін катіонів між склом і розчином відбувається відповідно до рівноважних відносин їхніх концентрацій у склі і розчині, що характеризуються коефіцієнтами розподілу. Наприклад, якщо обмінюється іон Na^+ скла на іон H^+ розчину, то коефіцієнти розподілу іонів H^+ і Na^+ відповідно дорівнюють

$$K_{\text{H}^+} = \frac{a_{\text{H}^+}^p}{a_{\text{H}^+}^c} \quad \text{і} \quad K_{\text{Na}^+} = \frac{a_{\text{Na}^+}^p}{a_{\text{Na}^+}^c} . \quad (5.66)$$

При встановленій рівновазі обмінного потенціалутворюючого процесу константа обміну

$$K_{об} = \frac{K_{H^+}}{K_{Na^+}} = \frac{a_{H^+}^p \times a_{Na^+}^c}{a_{H^+}^c \times a_{Na^+}^p}. \quad (5.67)$$

Після невеликих математичних перетворень

$$K_{об} a_{H^+}^c \times a_{Na^+}^p = a_{H^+}^p \times a_{Na^+}^c \Rightarrow \frac{K_{об} a_{Na^+}^p}{a_{H^+}^p} = \frac{a_{Na^+}^c}{a_{H^+}^c}. \quad (5.68)$$

Додаючи до обох частин рівняння по одиниці, одержимо:

$$\frac{K_{об} a_{Na^+}^p}{a_{H^+}^p} + 1 = \frac{a_{Na^+}^c}{a_{H^+}^c} + 1. \quad (5.69)$$

Приводячи до загального знаменника:

$$\frac{K_{об} a_{Na^+}^p + a_{H^+}^p}{a_{H^+}^p} = \frac{a_{Na^+}^c + a_{H^+}^c}{a_{H^+}^c}, \quad (5.70)$$

одержують

$$(K_{об} a_{Na^+}^p + a_{H^+}^p) a_{H^+}^c = (a_{Na^+}^c + a_{H^+}^c) a_{H^+}^p, \quad (5.71)$$

звідки

$$\frac{a_{H^+}^p}{a_{H^+}^c} = \frac{K_{об} a_{Na^+}^p + a_{H^+}^p}{a_{Na^+}^c + a_{H^+}^p}. \quad (5.72)$$

Оскільки сума активностей катіонів у склі стала, то

$$\frac{a_{H^+}^p}{a_{H^+}^c} = \frac{K_{об} a_{Na^+}^p + a_{H^+}^p}{const}. \quad (5.73)$$

Відношення $a_{H^+}^p / a_{H^+}^c$ є мірою неоднакового розподілу іонів водню між склом і розчином, тому кількісно характеризує величину стрибка потенціалу на межі розподілу фаз скло – розчин:

$$\varphi_{ст} = \varphi_{ск}^0 + 0,0591 \lg \frac{a_{H^+}^p}{a_{H^+}^c}, \quad (5.74)$$

де $\varphi_{ск}^0$ – умовна величина, яку не можна ототожнювати зі стандартним потенціалом електроду, але яка характеризує специфічні властивості скляного електрода, виготовленого з даного сорту скла. Підставляючи (5.73) в (5.74) і замінюючи $\varphi_{ск}^0 - 0,0591 \lg \text{const}$ на const (оскільки ці величини є сталими для даного електроду), одержують

$$\varphi_{ск} = \text{const} + 0,0591 \lg (a_{H^+}^p + K_{об} a_{Na^+}^p). \quad (5.75)$$

Константа обміну $K_{об}$ – дуже мала величина ($10^{-10} - 10^{-14}$), тому $a_{H^+}^p \gg K_{об} a_{Na^+}^p$. Звідси випливає остаточний вираз для потенціалу скляного електроду

$$\varphi_{ск} = \text{const} + 0,0591 \lg a_{H^+}. \quad (5.76)$$

Як видно, потенціал скляного електрода однозначно залежить від концентрації іонів водню в розчині, що досліджується.

Щоби скло електрода функціонувало як рН-електрод, воно повинно бути гідратоване. Гідратування здійснюють шляхом витримання електроду протягом кількох годин у воді, а потім у 0,1М розчині НСІ. Під час гідратації адсорбується близько 50 мг води на 1 см³ скла. При наступному витриманні електрода в розчині НСІ гідратоване скло легко обмінює однозарядні катіони на іони водню. В підсумку на зовнішній поверхні скляної кульки створюється насичений шар адсорбованих іонів водню, що створюють певний і сталий заряд. Його можна виміряти завдяки наявності електрода порівняння. При зануренні скляного електроду в досліджуваній розчин, що містить іони водню, досить швидко (протягом 1 – 2 хвилини) встановлюється рівноважний стрибок потенціалу. Умовою рівноваги між іонами водню на поверхні скла і у розчині є рівність хімічних потенціалів $\mu_{H^+}^c$ і $\mu_{H^+}^p$.

Звичайний скляний електрод з товщиною скляної кульки 0,03 – 0,1 мм. має великий опір (до 500 МОм), тому що скло – малопровідний матеріал. Тому якщо один з електродів скляний, то для виміру ЕРС застосовують спеціальні рН-метри з великим внутрішнім опором, що дозволяє практично цілком виключити з вимірюваної ЕРС падіння напруги в склі. Необхідність застосування спеціальних рН-метрів є одним з недоліків скляного електроду. До числа інших недоліків відноситься обмеження в застосуванні скляного електроду для дослідження сильнолужних розчинів. При цьому добуток $K_{об} a_{Na^+}^P$ у рівнянні (5.75) стає більше ніж $a_{H^+}^P$ і електрод стає оборотним щодо катіонів натрію. Межа застосування скляного електроду, тобто прямолінійна залежність потенціалу від рН розчину, залежить від сорту скла, тому що від нього залежить величина $K_{об}$. Звичайно скляний електрод застосовують для дослідження розчинів, що мають інтервал значень рН від 1 до 12. Недоліком скляного електроду є і те, що для одержання точних і правильних результатів необхідне його калібрування по буферних розчинах з відомими значеннями рН.

Переваги скляного електроду полягають в тому, що при вимірі розчинів не вводяться сторонні речовини (водень чи хінгідрон), потенціал не залежить від присутності окислювачів чи відновників, рівноважний потенціал встановлюється швидко, електрод не отруюється і придатний для дослідження мутних і пофарбованих розчинів.

5.2.10 Класифікація оборотних електродів за принципом їхнього застосування

За принципом застосування електроди поділяють на індикаторні й електроди порівняння. Індикаторними називають електроди, потенціал яких однозначно міняється зі зміною концентрації обумовлених іонів (наприклад, електроди $Ag^0 | Ag^+$; $Cu^0 | Cu^{2+}$; $Zn^0 | Zn^{2+}$; $(Pt)H_2 | H^+$; $Pt | X, H_2X, H^+$ і ін.). Електродами порівняння називають такі електроди, потенціал яких відомий, точно відтворюваний і не залежить від концентрації обумовлених іонів, тобто зали-

шається сталим під час вимірів. До електродів порівняння відносять стандартний водневий електрод, хлорсрібний і каломельний електроди.

5.2.11 Вимірювання ЕРС гальванічних елементів

Вимірювання ЕРС гальванічного елемента роблять за умови відсутності струму в ланцюзі. Якщо дозволить току проходити через зовнішній ланцюг, то усередині елемента буде проходити реакція, в результаті якої концентрації іонів змінюються, а тому змінюється ЕРС. Отже, ЕРС елемента повинна вимірюватися при сталому складі розчину. Для її виміру використовують високоомний вольтметр (див. рис. 5.4). Завдяки великому внутрішньому опору вольтметра через нього проходить мізерно малий струм, тому система практично не змінюється і знаходиться в термодинамічній рівновазі. Однак найбільше застосування на практиці знайшов компенсаційний метод виміру ЕРС. Він заснований на включенні в зовнішній ланцюг джерела струму, що може зрівноважити (компенсувати) ЕРС досліджуваного елемента.

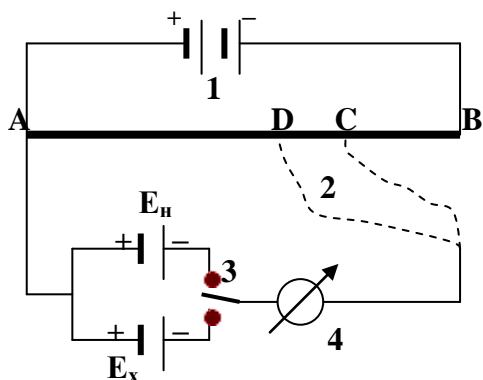


Рисунок 5.11 Компенсаційна схема вимірювання ЕРС: 1 – акумулятор; 2 – рухомий контакт; 3 – перемикач; 4 – гальванометр

Принципова компенсаційна схема виміру ЕРС представлена на рисунку 5.11. Припустимо, що від акумулятора 1 на реохорд АВ з великим опором подають напругу (2 – 4 В). Рухливий контакт 2 дозволяє брати від акумулятора різні значення напруги. За допомогою перемикача струму (ключ 3) в ланцюг вмикають нормальний елемент Вестона з відомим значенням ЕРС ($E_n = 1,018$ В при 298 К). Його підключають таким чином, щоб струм від елемента Вестона йшов назустріч струму акумулятора, тобто однойменними полюсами. Пересуваючи контакт 2 реохорда АВ, знаходять таке положення, при якому падіння напруги на ділянці АС дорівнює ЕРС елемента Вестона. При цьому стрілка га-

льванометра 4 не повинна відхилитися від нуля. В такому положенні струму у ланцюзі нема, як і при розімкнутих контактах. Однак при розімкнутих контактах система далека від рівноваги, а в описаному стані елемент знаходиться в рівновазі внаслідок рівності напруги акумулятора протилежно спрямованому падінню напруги на ділянці АС. В стані рівноваги падіння напруги на ділянці АС дорівнює ЕРС елемента Вестона. Це дозволяє визначити ціну поділки реохорда: E_H/AC (В/м). Потім за допомогою перемикача 3 замість елемента Вестона вмикають в такий же спосіб досліджуваний елемент, ЕРС якого (E_x) необхідно вимірити. Пересувають контакт 2 і знаходять положення, при якому падіння напруги на ділянці AD дорівнює E_x . При цьому стрілка гальванометра також не повинна відхилитися від нуля. В цьому положенні елемент знаходиться в рівновазі внаслідок рівності напруги акумулятора протилежно спрямованому спаданню напруги на ділянці AD. У зазначеному стані рівноваги

$$E_x = \frac{E_H}{AC} AD. \quad (5.77)$$

Компенсаційна схема виміру ЕРС лежить в основі високоомних потенціометрів типу Р-307, що випускаються промисловістю. Для виміру ЕРС елементів, у яких одним з електродів є скляний електрод, застосовують електронні потенціометри, що одержали назву рН-метрів (наприклад, рН-метр – мілівольтметр рН-121; рН-340, рН-673М та ін.).

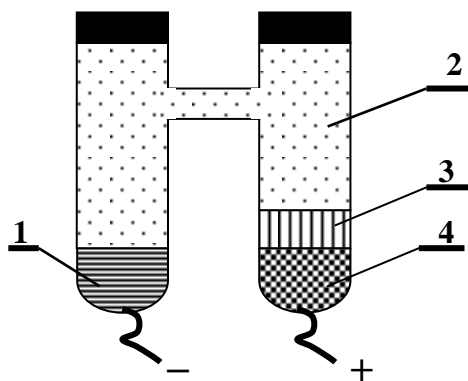


Рисунок 5.12 Нормальний елемент Вестона:
1 – амальгама кадмію; 2 – насичений розчин CdSO₄; 3 – кристали CdSO₄·8/3H₂O; 4 – паста з ртуті та Hg₂SO₄

Елемент Вестона, схема якого

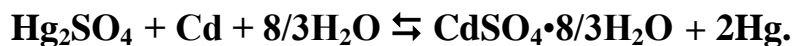
$(-)(Hg) Cd | CdSO_4 \cdot 8/3H_2O, CdSO_4 (нас.) | Hg_2SO_4 | Hg(+)$ (рис. 5.12) являє собою гальванічний елемент, що складається з двох електродів другого

роду з точно відомим значенням ЕРС ($E_n = 1,018$ В при 25°C). Негативний електрод складається з амальгами кадмію (розчину кадмію в ртуті), що знаходиться в насиченому розчині CdSO_4 , у якому міститься кристалогідрат $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$. Позитивним електродом є ртутносульфатний електрод, подібний до каломельного електрода. Він являє собою пасту з ртуті і малорозчинної солі Hg_2SO_4 , над якою знаходяться кристали $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$.

Для забезпечення контакту з вводом під пастою розміщують ртуть. На негативному і позитивному електродах відбуваються реакції



Сумарний процес в елементі Вестона представляється рівнянням:



Оскільки ртуть знаходиться в контакті зі своєю малорозчинною сіллю Hg_2SO_4 ($D_p = 6,3 \cdot 10^{-7}$), а кадмій – з кристалами $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, то потенціали електродів під час роботи елемента практично не змінюються. Це забезпечує стабільність ЕРС елемента. Вона зберігається тривалий час, якщо елемент використовують тільки для короткочасних вимірів.

5.3 Нерівноважні електродні процеси

Якщо в електрохімічному ланцюзі протікає електричний струм, то система знаходиться в нерівноважному стані. В ланцюзі йде електрохімічна реакція з кінцевою швидкістю в одному певному напрямку. У нерівноважних умовах властивості електрохімічних систем відрізняються від властивостей відповідних рівноважних систем. Відмінності полягають в такому.

1. Швидкість електрохімічної реакції в анодному і катодному напрямках не однакова.
2. Маса електродів і склад розчинів поблизу їх змінюються в порівнянні зі станом рівноваги.
3. Потенціал електрода ϕ під струмом не дорівнює рівноважному електродному потенціалу, а тому і значення напруги відрізняється від значення ЕРС. Ве-

личини φ і E залежать не тільки від природи системи, її температури і тиску, але і від величини струму. Таким чином, для нерівноважного електрохімічного ланцюга повинен існувати певний зв'язок між струмом і значенням ЕРС.

5.3.1 Закони Фарадея. Електрохімічні еквіваленти

Зміна маси електродів і складу розчинів поблизу їх під дією електричного струму свідчить про наявність хімічних перетворень. Отже, повинна існувати певна залежність між кількістю електрики і масою речовин, що прореагували. Ця залежність виражається законами Фарадея (1833—1834).

Перший закон: маса речовини, які зазнали хімічних перетворень під дією електричного струму, пропорційна кількості витраченої електрики:

$$m = K_e q, \quad (5.78)$$

де K_e – електрохімічний еквівалент, що дорівнює масі перетвореної речовини при протіканні одиниці кількості електрики (г/Кл).

Другий закон: при проходженні через різні електроліти однакової кількості електрики маси різних речовин, що беруть участь в електродних реакціях, пропорційні їхнім хімічним еквівалентам E :

$$m_1 : m_2 : m_3 = E_1 : E_2 : E_3 \quad (5.79)$$

З другого закону випливає, що для електрохімічного перетворення одного еквівалента будь-якої речовини потрібно однакова кількість електрики. Це кількість електрики дорівнює числу F , яке називають сталою Фарадея:

$$F = 96485 (\sim 96500) \text{ Кл/екв.}$$

5.3.2 Вихід речовини за струмом

Закони Фарадея є загальними і точними законами електрохімії. Однак у більшості випадків електрохімічній зміні піддається менша маса даної речовини в порівнянні з тою, яку можна чекати за законом Фарадея. Такий уявний відступ від законів Фарадея пояснюється тим, що перетворенню піддається не одна речовина, а кілька речовин. Тому на дану речовину приходиться частка еквіва-

лента. Щоб врахувати вплив побічних реакцій, було введено поняття виходу за струмом.

Вихід за струмом – це частина витраченої кількості електрики, що приходить на дану електрохімічну реакцію:

$$A_i = \frac{q_i}{\sum q_i}, \quad \text{чи в \% } A_i = \frac{100 q_i}{\sum q_i}, \quad (5.80)$$

де q_i — кількість електрики, що витрачається на дану реакцію;

$\sum q_i$ – загальна кількість витраченої електрики.

Якщо з декількох можливих процесів бажаний тільки один, то вихід за струмом повинний бути великим. Системи, в яких весь струм витрачається тільки на одну електрохімічну реакцію, використовуються в приладах – кулонометрах; їх застосовують для виміру кількості електрики.

5.3.3 Швидкість електрохімічних процесів

Швидкість електрохімічного процесу можна визначити кількістю речовини, що змінилась за одиницю часу:

$$v = \pm \frac{dm}{dt}. \quad (5.81)$$

Оскільки між масою реагуючої речовини і кількістю витраченої електрики існує пряма пропорційність, то, використовуючи рівняння (5.78), можна написати

$$v = K_e \frac{dq}{dt} = K_e I, \quad (5.82)$$

тобто швидкість електрохімічної реакції пропорційна струму I .

Всі електрохімічні реакції відбуваються на межі розподілу електрод – електроліт, а тому їх швидкість залежить від величини межі розподілу S . Відношення струму до межі розподілу називають густиною струму:

$$i = \frac{I}{S}. \quad (5.83)$$

Розмірність густини струму A/m^2 .

5.3.4 Поняття про електродну поляризацію

Припустимо, що робочий електрод занурений в окислювально-відновну систему. Через деякий час на електроді установиться рівноважний потенціал, обумовлений рівнянням (5.50). Якщо подати напругу, то потенціал робочого електроду зміниться. Різниця між потенціалом електрода під струмом φ_1 , тобто при накладеній напрузі, і рівноважним потенціалом φ називають електродною поляризацією:

$$\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi \quad (5.84)$$

Вона є функцією струму: чим вище густина струму, тим більше значення поляризації. Якщо потенціал стає більш негативним, поляризацію називають катодною, якщо більш позитивним – анодною. Виникнення поляризації обумовлене уповільненням електродного процесу. Можна вважати встановленим той факт, що в основі залежностей $\varphi_1 - I$ і $\Delta\varphi - I$ лежать кінетичні закономірності, характерні для даної електродної реакції. Методи вивчення особливостей поляризаційних кривих потенціал – густина струму називають вольтамперометрією. Кожний електродний процес являє собою складну гетерогенну реакцію, що складається з ряду послідовних стадій. Швидкість багатостадійної реакції визначається швидкістю найбільш повільної стадії. Це уявлення є справедливим і для електрохімічної реакції. Виникнення електродної поляризації пов'язано, безпосередньо з тією стадією, що визначає швидкість усього процесу. Якщо змінити хід процесу, тобто збільшити його швидкість, то і напруга, що накладається, може зменшитися і стати менше оборотного потенціалу. Зменшення електродного потенціалу в порівнянні з оборотним і процес, що обумовлює його, називають деполяризацією. Значення поляризаційних і деполяризаційних явищ при практичному використанні нерівноважних електрохімічних систем є великим. Потенціали поляризованих електродів визначають напругу електрохімічного ланцюга, а отже, і напругу на клемі хімічного джерела струму, тобто визначають енергетичні витрати. Тому особливо важливий вибір оптимальних умов проведення електрохімічного процесу.

5.3.5 Концентраційна і хімічна поляризація

Природа і число стадій електрохімічної реакції залежать від її характеру, однак у ній можна виділити стадії, що спостерігаються при протіканні будь-якого електродного процесу. Загальними стадіями є:

- 1) доставка вихідних речовин до поверхні електроду;
 - 2) видалення від поверхні електроду продуктів реакції;
 - 3) протікання електрохімічної реакції безпосередньо на поверхні електроду.
- Доставка вихідних речовин до поверхні електроду і відвід продуктів реакції можуть здійснюватися трьома шляхами: міграцією, молекулярною дифузією і конвекцією. Міграція являє собою пересування іонів під дією градієнта електричного поля, що виникає в електроліті при проходженні струму. Молекулярна дифузія являє собою переміщення частинок під дією градієнта концентрації, що виникає в розчині при його якісній чи кількісній неоднорідності. Конвекція являє собою перенесення частинок розчиненої речовини разом з потоком рідини, що рухається, наприклад при перемішуванні. Відхилення потенціалу під струмом від рівноважного значення, викликане сповільненістю доставки і відводу учасників реакції, називають концентраційною поляризацією.

Концентраційна поляризація має важливе значення для окислювально-відновних процесів і менше значення для розряду простих металевих іонів. Концентраційна поляризація не єдина причина відхилення потенціалу електроду під струмом від його рівноважного значення. Звичайна зміна потенціалу при накладенні струму виявляється більше, ніж концентраційна поляризація. Це є наслідком гальмування на стадії приєднання віддачі чи електронів. Поляризація, викликана сповільненістю розряду чи іонізації при протіканні електрохімічної реакції, називається хімічною поляризацією. Хімічну поляризацію називають також перенапругою.

5.3.6 Електроліз. Напруга розкладу

Електролізом звуться хімічні перетворення в електрохімічному ланцюзі при пропущенні через нього електричного струму від зовнішнього джерела струму.

Шляхом електролізу можна провести процеси, самодовільне протікання яких, відповідно до законів термодинаміки, неможливо. Наприклад, розкладання HCl на елементи супроводжується зростанням енергії Гіббса і не може протікати самодовільно, однак під дією електричного струму цей процес легко здійснюється.

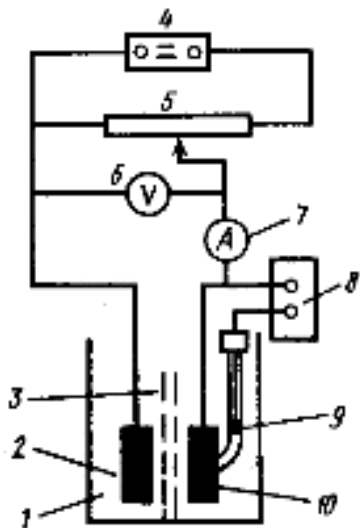


Рисунок 5.13 Схема електролізера: 1 – ячейка для електролізу; 2 – допоміжний електрод; 3 – пориста перегородка; 4 – джерело струму; 5 – реостат; 6 – вольтметр; 7 – амперметр; 8 – потенціометр; 9 – електрод порівняння; 10 – робочий електрод

Для проведення електролізу застосовують установку, що представлена на рис. 5.13. В ячейку 1, розділену на два відділення пористою перегородкою 3, що виключає перемішування розчину, але не перешкоджає дифузії іонів, поміщають платинові електроди 10 і 2. Один з них катод, інший – анод. Від джерела струму 4 подають напругу, що регулюють за допомогою реостату 5. Напруга на електродах вимірюють вольтметром 6, а струм – амперметром 7 (мілі- чи мікроамперметром). Потенціали електродів 2 ч 10 вимірюють за допомогою потенціометра 8 відносно електрода порівняння 9. У якості останнього використовують каломельний чи хлорсрібний електрод. Електрод 10, на якому відбувається електрохімічна реакція, називають робочим електродом. Другий електрод 4 називають допоміжним. Змінюючи полярність, можна зробити робочий електрод катодом чи анодом.

Напруга U , подавана на електроди, розподіляється між потенціалом анода φ_A і потенціалом катода φ_K , тому

$$U = \varphi_A - \varphi_K \quad (5.85)$$

Найменша напруга, при якій стає можливим електроліз, називають напругою розкладу.

При електролізі на негативно зарядженому електроді (катоді) відбуваються процеси відновлення, наприклад $M^{z+} + ze^{-} \rightarrow M^0$. На позитивно зарядженому електроді (аноді) проходять реакції окислення, характер яких залежить від того, чи здатний розчинятися (окислюватися) металевий анод у конкретних умовах електролізу він чи знаходиться в інертному стані. Для розчинного анода типова реакція $M \rightarrow M^{z+} + ze^{-}$, для інертного – розряд аніонів і інші окислювально-відновні процеси, наприклад $MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_4^{-} + e^{-}$. До інертних анодів відносяться залізні і нікелеві в лужному середовищі, платинові і графітові в більшості середовищ.

Якщо в розчині є кілька речовин, здатних окислятися чи відновлюватися, то в першу чергу буде окислятися на аноді речовина з найменшим окислювально-відновним потенціалом, а на катоді буде відновлюватися речовина з найбільшим потенціалом. Визначення черговості реакцій роблять за допомогою шкали стандартних потенціалів з урахуванням конкретних умов електролізу, для чого використовують формулу Нернста (5.50).

При електролізі кількісною характеристикою електрохімічної реакції є струм, що протікає в ланцюзі. Для окислювання слабого відновника необхідно створити на аноді велику напругу, а отже великий струм, і навпаки. Тому електродні процеси характеризують поляризаційними кривими струм – напруга. Їх одержують експериментально: задають різні значення потенціалу робочого електроду і реєструють струм в ланцюзі; відкладають значення потенціалу на осі абсцис таким чином, щоб позитивні значення знаходилися ліворуч, а негативні праворуч; значення струм відкладають на осі ординат так, щоб катодний струм I_K (струм відновлення) був вище осі абсцис, а анодний струм I_A (струм окислювання) – нижче. Катодний і анодний струм мають зворотний напрямок. Катодним називають такий струм, коли електрони від джерела струму рухаються до робочого електрода, на якому проходить відновлення, потім до допоміжного, а від допоміжного електрода до джерела струму. Якщо на робо-

чому електроді має місце окислювання, то напрямок руху електронів буде протилежним і струм називають анодним.

Припустимо, що на робочому електроді (аноді) відбувається реакція окислення: відновник $-ze^- \rightarrow$ окисник. При збільшенні напруги струм спочатку відсутній, а потім починає зростати (рис 5.14).

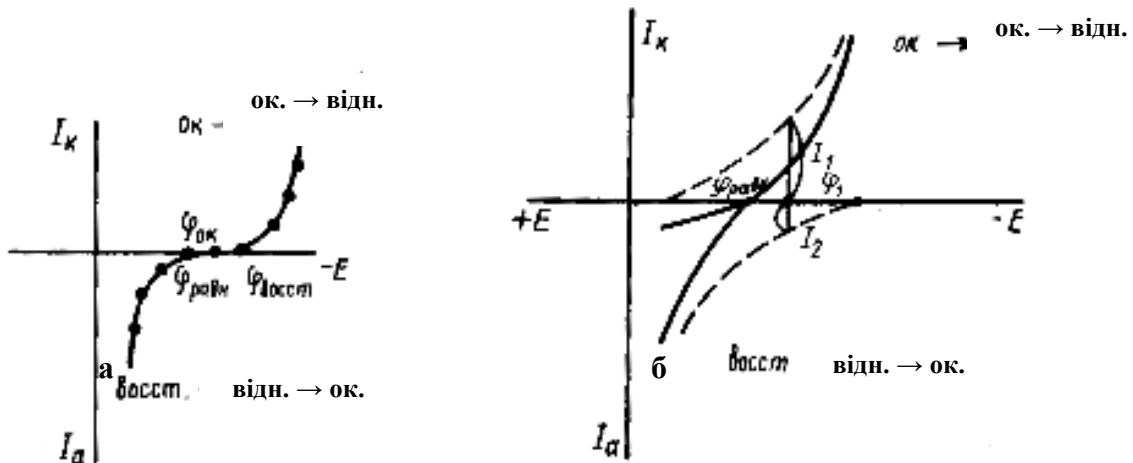


Рисунок 5.14 Поляризаційні криві: а) – для необоротних систем; б) для оборотних систем.

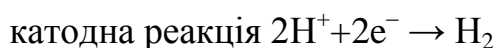
Потенціал електроду, при якому починається зростання анодного струму, називають потенціалом окислювання $\phi_{ок}$. Аналогічне явище спостерігається у випадку відновлення окислювача. Потенціал електроду, при якому починається зростання катодного струму, називають потенціалом відновлення $\phi_{від}$. Якщо в розчині знаходиться сполучена пара окисника і відновника, то для них можна одержати криві $I = f(\phi)$ (рис.5.14б). Наприклад, при потенціалі ϕ_1 окислювач відновлюється при струмі I_1 , а відновник окислюється при струмі I_2 . Потенціал, при якому $I_1 + I_2 = 0$, є рівноважним. При цьому потенціалі швидкість окислення дорівнює швидкості відновлення. На кривій, що виражає залежність сумарного струму від напруги (суцільна лінія), чітко визначається положення $\phi_{рівн}$. Криві такого типу відповідають оборотним системам. На рис 5.14а розташування кривих $I = f(\phi)$ таке, що точне визначення $\phi_{рівн}$ неможливо. Такі криві відповідають необоротним системам. Якщо система необоротна, то для

окислення відновника необхідно підвищити потенціал до значення $\Phi_{\text{ок}}$, сильно перевищуючого $\Phi_{\text{рівн}}$. Різниця $\Phi_{\text{рівн}} - \Phi_{\text{відн}}$ називають анодною перенапругою. Різниця $\Phi_{\text{рівн}} - \Phi_{\text{ок}}$ називають катодною перенапругою. Якщо система оборотна, то перенапруга практично відсутня. Величини потенціалів окислювання і відновлення залежать не тільки від природи окислювально-відновних систем. Вони міняються зі зміною матеріалу електрода, що впливає на величину перенапруги, зі зміною концентрації окисника чи відновника, а також рН, від присутності в розчині комплексоутворювачів і осаджувачів. Величина експериментально вимірюваного потенціалу розкладання залежить від чутливості приладу, що вимірює струм, чи від обраного масштабу при побудові поляризаційної кривої.

5.3.7 Практичне застосування електролізу

Процеси, що відбуваються при електролізі, можна розбити на три групи:

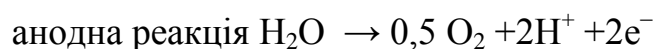
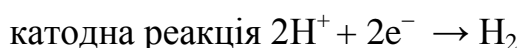
1) електроліз, що супроводжується механічним розкладанням електроліту. Наприклад, при електролізі розчину соляної кислоти з використанням інертного анода йде її розкладання:



2) електроліз, що не супроводжується хімічними перетвореннями. Наприклад, при катодному осадженні міді з використанням мідного анода, коли катодний і анодний вихід за струмом однакові;

3) електроліз, у якому беруть участь компоненти електроліту і розчинник.

Прикладом може служити електроліз водяних розчинів кисневмісних кислот (наприклад, H_2SO_4), при якому відбувається розкладання води:



Електроліз є практично єдиним способом виробництва найважливіших металів (Al, Mg). Істотне значення має електроліз розчину NaCl з одержанням хлору, водню і лугу, а також електролітичний спосіб виробництва $KMnO_4$, $NaClO$, органічних фторпохідних і багатьох інших речовин. Дуже важливим є процес електролітичного рафінування металів (електроліз з розчинним анодом). Електролітичне нанесення металевих покриттів (хромування, нікелювання і ін.) має велике значення для захисту металів від корозії.

6 КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І КАТАЛІЗ

Принципову можливість тієї або іншої реакції передбачає хімічна термодинаміка ($\Delta G < 0$). Проте далеко не завжди термодинамічно можливі реакції здійснюються реально. Наприклад, усі органічні речовини, відповідно до принципів термодинаміки, повинні були б досить швидко окислятися у вуглекислоту і воду молекулярним киснем повітря, тому що цей процес супроводжувався б значним зменшенням енергії Гиббса. Існування рослин, тварин, покладів вугілля, нафти і т.і. зобов'язано тим, що реакція окислення в дійсності протікає винятково повільно. Термодинамічну умову протікання реакції ($\Delta G < 0$) при постійних тиску і температурі можна прийняти як термодинамічний критерій реакційної здатності хімічної системи до взаємодії. Ця умова є обов'язковою, але не достатньою. Це вказує на те, що є ще якісь фактори, які прискорюють хімічний процес і тим самим дають можливість за відносно малий відрізок часу реально виявити хімічну спорідненість, чи, навпаки, утруднюють реакцію, і термодинамічні можливості не реалізуються. Найбільш загальним кінетичним критерієм реакційної здатності хімічної системи є швидкість реакції. Потреби практики також вимагають знання чинників, що визначають протікання хімічних процесів у часі, це необхідно для розробки методів інтенсифікації процесів у промислових агрегатах а також способів їхньої автоматизації. Так, наприклад, встановлення математичних залежностей, що опи-

сують швидкість окислювання вуглецю в розплавленому залізі і видалення з нього шкідливих домішок, істотно для розв'язання задачі автоматичного керування мартенівськими печами і конвертерами.

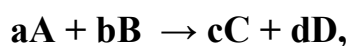
Хімічна кінетика встановлює закони, що визначають швидкість хімічних процесів, з'ясовує роль різних чинників, що впливають на швидкість і механізм реакцій. Практичне значення кінетики реакцій очевидно, тому що тільки знаючи закони кінетики і механізм реакцій можна ефективно управляти хімічними процесами. Від швидкості хімічної реакції залежить вихід продуктів, тобто продуктивність праці й апаратури.

Хімічна кінетика складається з двох розділів:

- 1 формальна кінетика, яка дає математичний опис швидкості реакції без урахування механізму самої реакції;
- 2 молекулярна кінетика – навчання про механізм хімічної взаємодії.

6.1 Формальна кінетика

Якщо реакція відбувається в одну стадію, її називають елементарною хімічною реакцією. Розглянемо елементарну реакцію, що йде в закритій системі:



де **a**, **b** – стехіометричні коефіцієнти вихідних речовин **A** та **B**; **c**, **d** — стехіометричні коефіцієнти продуктів реакції **C** та **D**.

На практиці швидкість реакції часто виражають через швидкість зміни концентрації однієї з вихідних речовин або продуктів реакції.

Бажано, щоби поняття швидкості реакції не залежало від кількості реакційної маси. З цією метою швидкість гомогенної реакції (яка відбувається по всьому об'єму) відносять до одиниці об'єму, а швидкість гетерогенної реакції (яка відбувається на поверхні розподілу фаз) відносять до одиниці поверхні. Кінетика гомогенних реакцій виглядає більш простою для опису, тому розпочнемо з швидкості саме гомогенних реакцій.

Швидкістю гомогенної реакції називають зміну кількості речовини в одиницю часу в одиниці об'єму.

Маючи на увазі, що в ході реакції кількість початкових речовин зменшується, а кількість кінцевих речовин зростає, знаючи, що кількість речовини в одиниці об'єму є концентрація, для нескінченно малого проміжку часу можна записати

$$v = \pm \frac{dn}{Vdt} = \pm \frac{dC}{dt}. \quad (6.1)$$

Тут v – миттєва (істинна) швидкість реакції, n – число молей речовини-учасника реакції; C концентрація; t – час; V – об'єм. Знак “плюс” застосовують, якщо йдеться про концентрації кінцевих речовин (вони збільшуються), знак “мінус” – для концентрацій початкових речовин (вони зменшуються). В тому разі, коли йдеться про певний кінцевий проміжок часу, використовують так звану середню швидкість реакції

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta n}{V\Delta t} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}. \quad (6.2)$$

У загальному випадку говорять про істинну швидкість реакції, виражену через концентрації початкових речовин, тому краще визначати її як від'ємну похідну від концентрації початкової речовини, за часом при сталому об'ємі системи:

$$v = - \frac{dC}{dt}. \quad (6.3)$$

Загальноприйнято вимірювати швидкість реакції в молях на літр-секунду (моль/л·с), хоча припустимі і інші одиниці часу.

Швидкість реакції залежить від природи реагуючих речовин, їх концентрацій, температури, наявності каталізатора, від природи розчинника (якщо йдеться про реакції в розчині).

6.1.1 Залежність швидкості реакції від концентрації реагентів.

Закон дії мас

В результаті реакції концентрації початкових речовин постійно зменшуються, а концентрації кінцевих речовин збільшуються. Сама швидкість теж не залишається незмінною (рисунок 6.1)

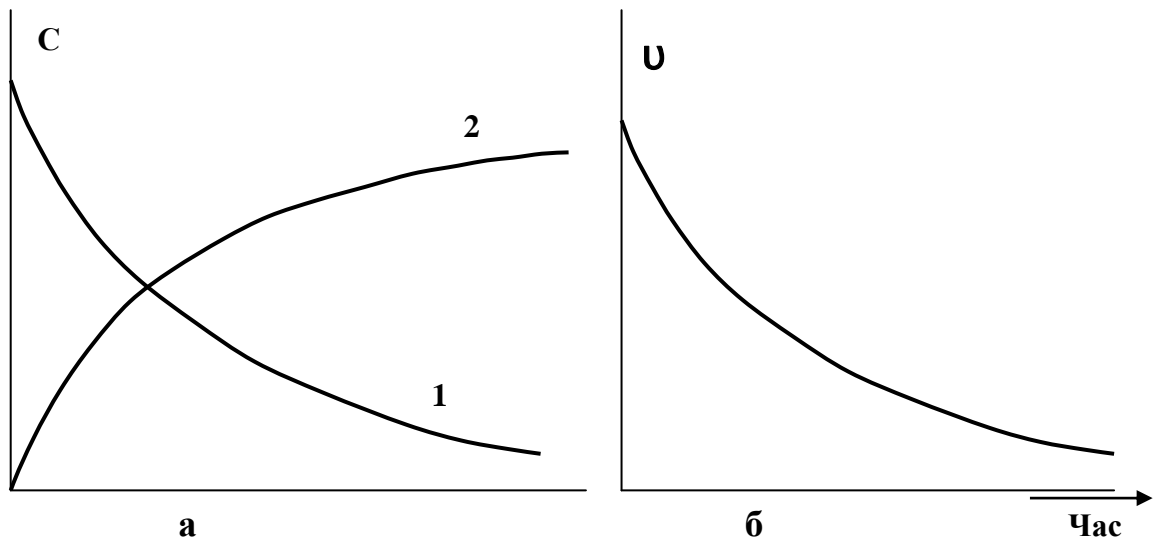
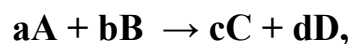


Рисунок 6.1 а – залежність концентрацій від часу: для початкових речовин (1) і для кінцевих речовин (2); б – залежність швидкості реакції від часу

Зменшення швидкості реакції з часом пояснюється дуже просто – чим менше залишилось молекул початкових речовин, тим менша кількість їх зіткнень за одиницю часу, тобто зменшення концентрацій реагентів приводить до зменшення швидкості реакції. В 1867 році Гульдберг і Вааге сформулювали правило, яке одержало назву закону дії мас:

За сталої температури швидкість гомогенної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам цих речовин в рівнянні реакції.

Відповідно до закону дії мас, швидкість хімічної реакції



визначається рівнянням

$$U = kC_A^a C_B^b \quad (6.4)$$

де C_A і C_B – концентрації реагуючих речовин; k – константа швидкості реакції.

Вираз (6.4) називають основним постулатом хімічної кінетики.

Фізичний зміст константи швидкості k можна встановити, якщо прийняти всі концентрації рівними одому молю на літр. Тоді

$$U = k \quad (6.5)$$

Константа швидкості хімічної реакції дорівнює швидкості реакції при концентраціях реагуючих речовин, рівних одиниці. Константа швидкості, як і швидкість, залежить від природи реагуючих речовин, температури, наявності каталізатора, але не залежить від концентрації.

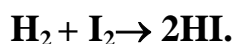
6.1.2 Молекулярність і порядок хімічної реакції

Молекулярність хімічної реакції визначається числом молекул (часток), що беруть участь в елементарному акті реакції.

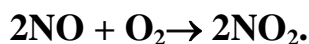
Розрізняють одномолекулярні, двомолекулярні і тримолекулярні реакції. До одномолекулярних реакцій типу $A \rightarrow B$ або $A \rightarrow B + C$ відносяться процеси розпаду молекул на більш прості складові частини, наприклад



Двомолекулярними називаються реакції типу $A + B \rightarrow C$ або $2A \rightarrow B$, наприклад



Значно рідше зустрічаються тримолекулярні реакції $A + 2B \rightarrow C$ або $3A \rightarrow B$, наприклад



Порядок реакції визначається сумою показників ступенів при концентраціях, що входять у кінетичне рівняння швидкості хімічної реакції.

Реакції можуть бути першого $U = kC$,

другого $U = kC^2$,

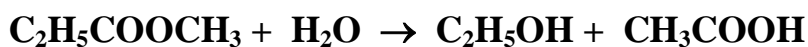
третього $U = kC^3$,

а також нульового і дрібного порядку. Дрібний порядок характерний для складних реакцій, що протікають через проміжні стадії. Нульовий порядок спостерігається в таких гетерогенних реакціях, у яких швидкість підведення речовини більше швидкості його витрати. У реакціях нульового порядку швидкість має постійну величину і не залежить від концентрацій ($U = k = \text{const}$).

6.1.3 Причини розбіжності порядку і молекулярності реакцій

Порядок і молекулярність збігаються лише для простих одностадійних реакцій. Можна назвати дві причини розбіжності порядку і молекулярності:

а) сталість концентрації одного або декількох учасників реакції. Наприклад, у реакції омилення ефіру

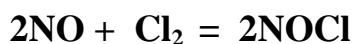


концентрація води практично стала (вона обмежується невеликою розчинністю води в ефірі), тому вираз для швидкості реакції

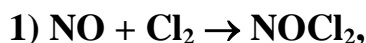
$$v = kC_{\text{ефіру}}C_{\text{води}} = k'C_{\text{ефіру}} \quad (6.6)$$

Реакція бімолекулярна, але першого порядку;

б)ступінчастий (багатостадійний) характер реакції. Наприклад, бімолекулярна реакція хлорування оксиду азоту



складається з двох стадій:



Перша стадія відбувається швидко, утворюється нестійкий продукт NOCl_2 . Друга стадія повільна і лімітує загальний процес. Сумарна швидкість реакції залежить лише від швидкості повільної другої стадії і виражається рівнянням

$$v = kC_{\text{NOCl}_2}C_{\text{NO}} \quad (6.7)$$

Реакція тримолекулярна, але другого порядку.

Таким чином,

якщо швидкості окремих стадій сильно розрізняються, то швидкість реакції в цілому і її порядок визначаються швидкістю і порядком самої повільної стадії.

6.1.4 Кінетика реакцій в статичних умовах

У даному розділі розглядаються кінетичні закономірності необоротних реакцій.

Реакції звичайно характеризують кінетичним рівнянням, що дозволяє розрахувати константу швидкості в будь-який момент часу від її початку, і часом напівперетворення $t_{1/2}$, що визначає час, за який початкова концентрація реагуючої речовини зменшується вдвічі.

Реакція нульового порядку. Кінетичне рівняння для реакції нульового порядку можна одержати, прирівнявши (6.3) і (6.5):

$$-dC/dt = k. \quad (6.8)$$

Інтегрування отриманого виразу приводить до рівняння

$$C = -kt + \text{const}. \quad (6.9)$$

Сталу інтегрування знаходять з початкової умови:

при $t = 0$ і $C = C_0$, де C_0 – початкова концентрація.

Тоді $\text{const} = C_0$ і рівняння (6.9) можна записати у формі

$$C = C_0 - kt. \quad (6.10)$$

Воно виражає лінійну залежність концентрації від часу (мал. 6.2) і дозволяє визначити константу швидкості як $k = \text{tg}\alpha$.

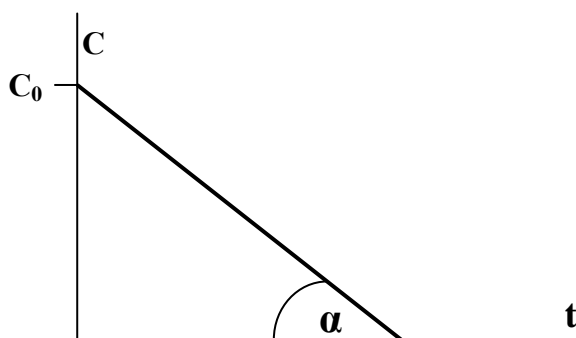


Рисунок 6.2 Залежність концентрації від часу для реакцій нульового порядку

З рівняння (6.10) виражають константу швидкості для реакцій нульового порядку:

$$k = \frac{C_0 - C}{t}. \quad (6.11)$$

Розмірність k_0 – моль/(л·с).

За рівнянням (6.11), знаючи величину константи швидкості, можна розрахувати час закінчення реакції (t_k):

при $t = t_k$ і $C = 0$

$$t_k = C_0/k. \quad (6.12)$$

Якщо $C = C_0/2$, то, відповідно до (6.11), вираз для часу напівперетворення реакції нульового порядку має вигляд

$$t_{1/2} = C_0/2k \quad (6.13)$$

Час напівперетворення для реакцій нульового порядку пропорційний початковій кількості речовини.

Реакція першого порядку. Швидкість реакції першого порядку

$$v = -dC/dt = kC. \quad (6.14)$$

Розділивши змінні в рівнянні (6.14), одержимо

$$-dC/C = kdt. \quad (6.15)$$

Проінтегруємо цей вираз:

$$-\ln C = k t + \text{const}. \quad (6.16)$$

При $t = 0$ (реакція не почалася) $C = C_0$, а $\text{const} = -\ln C_0$. Тоді

$$-\ln C = kt - \ln C_0, \quad (6.17)$$

$$\text{тобто } \ln \frac{C_0}{C} = kt, \quad (6.18)$$

$$\text{або } C = C_0 e^{-kt}. \quad (6.19)$$

Вираз константи швидкості для реакцій першого порядку

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}, \quad (6.20)$$

де k – константа швидкості реакції першого порядку; C_0 – концентрація початкової речовини в початковий момент; C – концентрація вихідної речовини в момент часу t від початку реакції. Розмірність константи швидкості першого порядку k складає час^{-1} . Розмір k не залежить від способу вираження концентрації.

На практиці важливо знати зменшення концентрації за певний час. Позначимо зменшення концентрації як C_x , тоді $C_x = C_0 - C$; або $C = C_0 - C_x$. Підставимо це в рівняння (6.18) замість C

$$\ln \frac{C_0}{C_0 - C_x} = kt, \quad (6.21)$$

звідки
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_0 - C_x}. \quad (6.22)$$

Якщо побудувати графік залежності $\ln C$ від t (рисунок 6.3), то відповідно до рівняння (6.18)

$$\operatorname{tg} \alpha = k \quad (6.23)$$

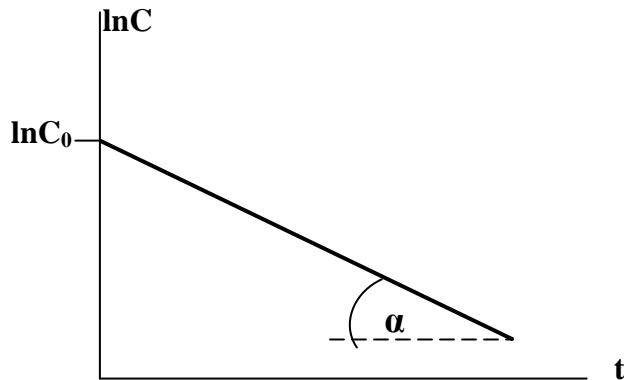


Рисунок 6.3. Залежність логарифму концентрації від часу для реакції першого порядку

Для вираження часу напівперетворення в рівняння (6.22) для реакції першого порядку підставимо $C_x = 0,5C_0$ і виразимо час

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{0,5C_0} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (6.24)$$

Останнє рівняння вказує, що для реакції першого порядку час напівперетворення не залежить від початкової концентрації реагуючої речовини. Яку б початкову концентрацію не взяти, половина її прореагує за однаковий час.

Реакція другого порядку. Швидкість реакції другого порядку визначається рівнянням

$$v = -dC/dt = kC_A C_B, \quad (6.25)$$

де C_A і C_B — концентрації реагуючих речовин А і В у момент часу t . Якщо ці концентрації однакові ($C_A = C_B = C$), то

$$-dC/dt = kC^2. \quad (6.26)$$

Розділимо змінні і проінтегруємо рівняння :

$$-\int dC/C^2 = k \int dt, \quad (6.27)$$

$$1/C = k t + \text{const}, \quad (6.28)$$

при $t = 0$; $C = C_0$ і $\text{const} = 1/C_0$. Тоді

$$1/C - 1/C_0 = k t, \quad (6.29)$$

$$\text{або} \quad \frac{C_0 - C}{C_0 C} = k t, \quad (6.30)$$

$$\text{звідки} \quad k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 C}. \quad (6.31)$$

Позначимо зменшення концентрації як C_x , тоді $C_x = C_0 - C$; або $C = C_0 - C_x$. Підставимо це в рівняння (6.30) замість C і одержимо

$$\frac{C_x}{C_0 (C_0 - C_x)} = k t. \quad (6.32)$$

Знайдемо час напівперетворення, підставивши в (6.32) $C_x = 0,5C_0$:

$$\frac{0,5C_0}{C_0 (C_0 - 0,5C_0)} = k t_{1/2}, \quad (6.33)$$

$$\text{після скорочення} \quad \frac{1}{C_0} = k t_{1/2}. \quad (6.34)$$

Таким чином час напівперетворення для реакції другого порядку

$$t_{1/2} = \frac{1}{k C_0}, \quad (6.35)$$

а константа швидкості

$$k = \frac{1}{C_0 t_{1/2}}. \quad (6.36)$$

З рівняння (6.36) добре видно, що для реакції другого порядку час напівперетворення обернено пропорційний початковій концентрації реагуючих речовин. Чим більше початкова концентрація, тим за менший час витратиться половина початкової кількості речовини.

Якщо початкові концентрації реагуючих речовин, $C_{0,A}$ і $C_{0,B}$, різні, то константу швидкості реакції другого порядку знаходять інтегруванням рівняння типу (6.25), у якому C_A і C_B – концентрації відповідно речовин А і В у момент часу t від початку реакції.

Одержують вираз

$$kt = \frac{1}{C_{0,A} - C_{0,B}} \ln \frac{C_{0,B}C_A}{C_{0,A}C_B}, \quad (6.37)$$

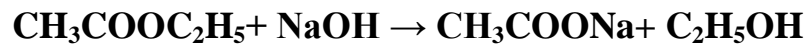
$$\text{або } k = \frac{1}{t(C_{0,A} - C_{0,B})} \ln \frac{C_{0,B}C_A}{C_{0,A}C_B}. \quad (6.38)$$

Якщо ввести в рівняння (6.41) зменшення концентрації $C_x = C_0 - C$, одержимо вираз

$$k = \frac{1}{t(C_{0,A} - C_{0,B})} \left[\ln \frac{C_{0,A} - C_x}{C_{0,B} - C_x} + \ln \frac{C_{0,B}}{C_{0,A}} \right]. \quad (6.39)$$

Рівняння (6.39) називають кінетичним рівнянням реакції другого порядку. Розмірність константи швидкості реакції другого порядку k – л/(моль·с).

Прикладом реакції другого порядку може служити омилення ефіру в лужному розчині:



Відповідно до (6.28) лінійна залежність для реакцій другого порядку спостерігається в координатах $1/C - t$ (рисунок. 6.4). Тангенс кута нахилу α дорівнює константі швидкості k .

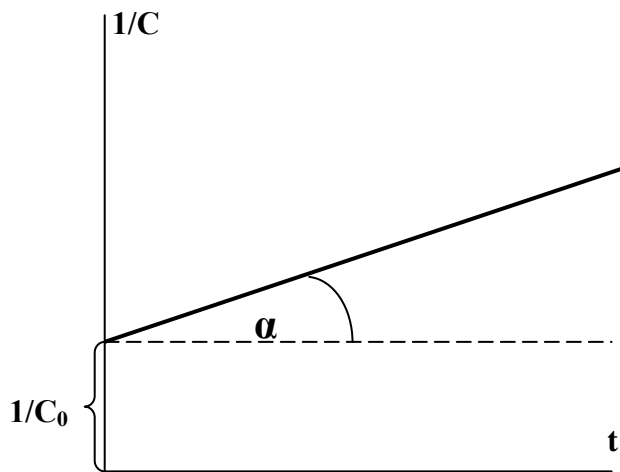


Рисунок 6.4 Залежність оберненої концентрації від часу для реакції другого порядку

Реакції третього порядку. Швидкість реакції третього порядку визначається рівнянням

$$v = -dC/dt = kC_A C_B C_D, \quad (6.40)$$

де C_A , C_B та C_D – концентрації реагуючих речовин у момент часу t .

Для однакових концентрацій реагуючих речовин рівняння для швидкості приймає вид

$$-\frac{dC}{dt} = kC^3. \quad (6.41)$$

Розділимо змінні і проінтегруємо рівняння (6.41):

$$-\int \frac{dC}{C^3} = k \int dt \Rightarrow \frac{1}{2C^2} = kt + \text{const}. \quad (6.42)$$

Сталу інтегрування знаходимо з початкової умови: при $t = 0$, $C = C_0$;

$$\text{const} = \frac{1}{2C_0^2}. \text{ Тоді}$$

$$\frac{1}{2C^2} = kt + \frac{1}{2C_0^2} \text{ або } \frac{1}{2C^2} - \frac{1}{2C_0^2} = kt. \quad (6.43)$$

$$\text{Останній вираз зручніше записати як } \frac{C_0^2 - C^2}{2C_0^2 C^2} = kt. \quad (6.44)$$

$$\text{Можна виразити константу швидкості } k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0^2 - C^2}{2C_0^2 C^2}. \quad (6.45)$$

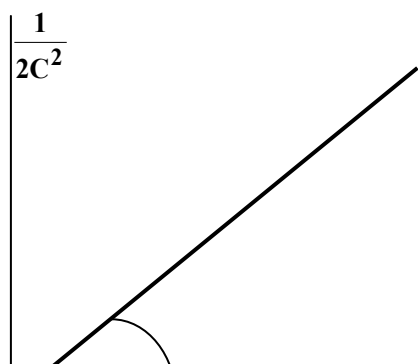
Якщо вести поняття зменшення концентрації $C_x = C_0 - C$, одержимо вираз

$$\frac{C_0^2 - (C_0 - C_x)^2}{2C_0^2(C_0 - C_x)} = kt. \quad (6.46)$$

Знайдемо час напівперетворення $t_{1/2}$, для чого візьмемо $C_x = 0,5C_0$:

$$\frac{3}{2C_0^2} = kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{3}{2kC_0^2}. \quad (6.47)$$

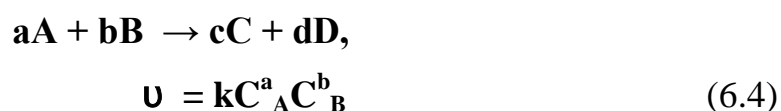
Рівняння (6.43) є кінетичним рівнянням реакції третього порядку. Такі реакції зустрічаються рідко. Прикладом може служити реакція горіння оксиду вуглецю: $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$.



Константа **k** для реакції третього порядку має розмірність [час⁻¹ – концентрація⁻²]. Відповідно до рівняння (6.43) лінійна залежність для реакцій третього порядку спостерігається в координатах $1/c^2 - t$ (рисунок 6.5). Тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис дорівнює константі швидкості реакції. Для реакцій третього порядку час напівперетворення обернено пропорційний квадрату початкової концентрації реагуючих речовин.

6.1.5 Методи визначення порядку хімічних реакцій

Визначення порядку реакції сприяє з'ясуванню її механізму і дозволяє вивести кінетичне рівняння реакції аби кількісно описати залежність швидкості від концентрації реагентів. Розрізняють частинний і загальний порядок реакції. Частинним називається порядок, що характеризується зміною концентрації однієї з речовин, що вступають у реакцію. Щоб визначити порядок по даній речовині, необхідно створити такі умови, щоб у процесі реакції змінювалася концентрація тільки даної речовини. Для цього концентрації всіх інших учасників повинні бути взяті у великому надлишку. Сума частинних порядків дає загальний порядок реакції. Для реакції в загальному вигляді



a є частинним порядком реакції по речовині А; **b** є частинним порядком реакції по речовині В; сума **n = a+b** є загальним порядком даної реакції.

Для визначення порядку реакцій використовують в основному дві групи методів: інтегральні й диференціальні.

6.1.6 Інтегральні методи

Метод підстановки. Він полягає в експериментальному визначенні концентрації речовини в різні моменти часу від початку реакції. По отриманим даним роблять розрахунок констант швидкостей, використовуючи рівняння першого, другого, третього порядку, тобто (6.20), (6.31) і (6.45). Рівняння, яке дає практично сталий розмір константи з невеликими припустимими відхиленнями різних знаків $\pm\Delta$, визначає порядок досліджуваної реакції.

Графічний метод. Експериментально вимірявши концентрації речовини в різні інтервали часу від початку реакції, будують графіки, що виражають залежності $\ln C$; $1/C$; $1/C^2$ від часу: $\ln C = f(t)$; $1/C = f(t)$; $1/C^2 = f(t)$. Реакція буде того порядку, де зазначена залежність прямолінійна.

Визначення порядку реакції по часу напівперетворення. Як відомо, для реакцій першого порядку час напівперетворення не залежить від початкової концентрації реагуючої речовини, для реакцій другого порядку – обернено пропорційно початкової концентрації, для реакцій третього порядку – обернено пропорційно квадрату початкової концентрації. Для визначення порядку реакції необхідно експериментально визначити час напівперетворення для кількох початкових концентрацій і встановити, яка залежність існує між ними. Наприклад якщо встановлено :

$t'_{1/2}$ для початкової концентрації C'_0 та

$t''_{1/2}$ для початкової концентрації C''_0 , то порядок реакції n можна обчислити за рівнянням

$$n = \frac{\ln \frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}}}{\ln \frac{C''_0}{C'_0}} + 1. \quad (6.48)$$

6.1.7 Диференціальні методи

Метод Вант-Гоффа. Диференціальний метод, запропонований Вант-Гоффом, полягає в наступному. Якщо відбувається якась реакція n-го порядку, то швидкість її в залежності від концентрації може бути виражена рівнянням

$$v = kC^n. \quad (6.49)$$

Логарифмування цього рівняння дає

$$\ln v = \ln k + n \ln C. \quad (6.50)$$

Визначають швидкість реакції при різних концентраціях реагуючих речовин і будують графік залежності логарифма швидкості реакції від логарифма концентрації. Визначають нахил отриманої прямої, що буде являти собою порядок реакції щодо речовини, концентрація якої змінювалася. Відрізок, що відтинається на осі $\ln v$, дорівнює $\ln k$, а $n = \operatorname{tg} \alpha$ (рисунок 6.6в).

Цей метод можна застосовувати в двох варіантах. У першому варіанті визначають швидкість реакції як похідну dC/dt при різних початкових концентраціях. Проводять дотичні до кривих на самому початку реакції (рисунок 6.6, а). В другому варіанті проводять тільки один дослід, що полягає у вимірі нахилів дотичних до кривої в різні моменти часу (рисунок 6.5, б). Результати, отримані в тому й іншому варіанті, використовуються для побудови логарифмічної залежності швидкостей від концентрації реагентів (рисунок 6.5, в).

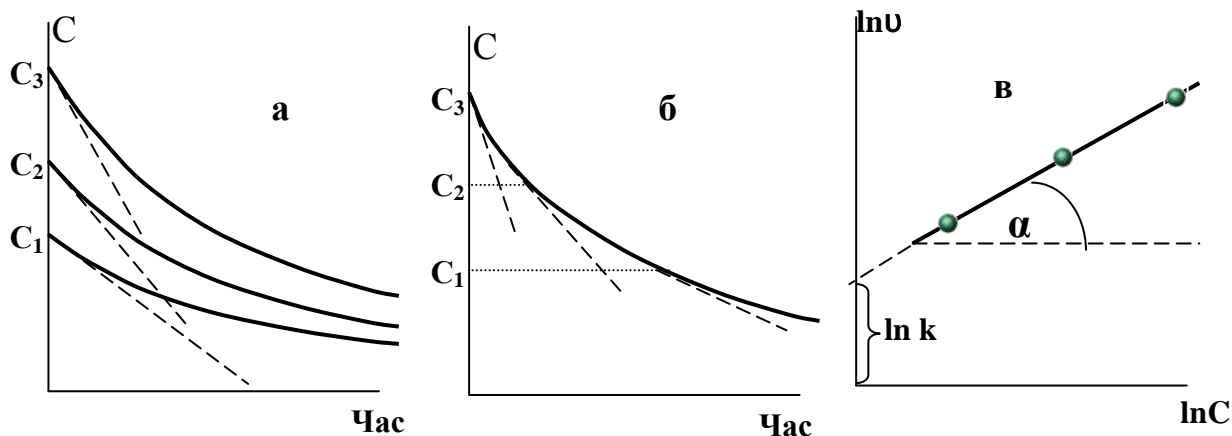


Рисунок 6.5 Визначення порядку реакції: а – залежність концентрації реагентів від часу при різних вихідних концентраціях, б – дотичні до кривої залежності концентрації реагентів від часу в різні моменти часу, в – залежність логарифмів швидкостей реакцій від логарифмів концентрацій

Порядок реакції, знайдений по першому варіанту, називають концентраційним. Він визначений у найбільш простому випадку, коли на початку реакції присутні в основному вихідні речовини. В міру протікання реакції утворюються проміжні продукти, які можуть спотворити хід реакції. Тому порядок реакції, знайдений по другому варіанту і називаний тимчасовим, може відрізнятись від концентраційного. Якщо тимчасовий порядок вище концентраційного, то це означає, що швидкість реакції падає швидше, чим можна було очікувати на підставі концентраційного порядку. Сильне падіння швидкості вказує на те, що реакцію інгібрують проміжні продукти. Якщо, навпаки, тимчасовий порядок менше концентраційного, то реакцію автокаталізують проміжні продукти. Як видно, наявність двох порядків дозволяє зробити деякі висновки щодо ходу хімічної реакції.

6.2 Залежність швидкості реакції від температури

Швидкість (і константа швидкості) хімічної реакції залежить від температури. Як правило, при підвищенні температури швидкість зростає. Виключення складають деякі реакції третього порядку. Орієнтовану залежність константи швидкості від температури виражають емпіричним правилом Вант-Гоффа:

підвищення температури на 10° збільшує швидкість реакції (константу швидкості реакції) в 2 ... 4 рази.

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (6.51)$$

де v_1 та v_2 – швидкості реакції при температурах T_1 та T_2 (t_1 та t_2); k_1 та k_2 – відповідні константи швидкості; γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції, який лежить в межах 2...4.

Це правило не виконується при високих температурах, коли температурний коефіцієнт швидкості γ перестає бути сталим, наближуючись до одиниці. Більш точну залежність константи швидкості реакції від температури відображає рівняння Арреніуса (1889)

$$\ln k = B - \frac{A}{T} \quad (6.52)$$

де k – константа швидкості хімічної реакції; A , B – індивідуальні емпіричні константи, характерні для даної реакції (фізичний зміст їх буде даний нижче). Розміри A и B можуть бути знайдені за графіком $\ln k = f(1/T)$ (рисунок 6.7).

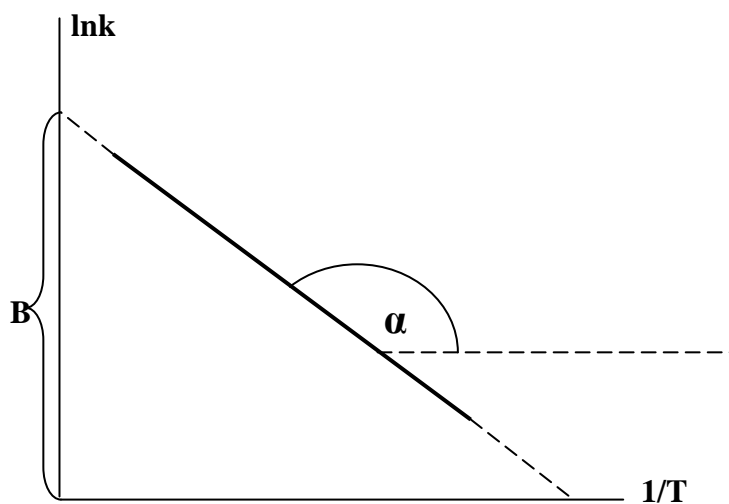


Рисунок 6.6 Графічний метод визначення коефіцієнтів рівняння Арреніуса за дослідними даними

Відрізок, що відтинає пряма на осі ординат при $1/T = 0$, дорівнює B , а тангенс кута нахилу прямої

$$\operatorname{tg} \alpha = -A. \quad (6.53)$$

Рівняння Арреніуса представляють у формі

$$k = z e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (6.54)$$

Величину z називають предекспоненційним множником: e – основа натурального логарифма; E_a – енергія активації; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура.

6.3 Складні реакції

Складними називають реакції, що складаються з двох або більшого числа простих реакцій.

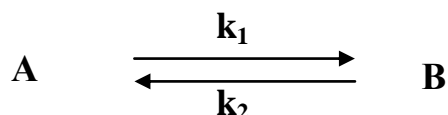
Кінетика складних реакцій залежить від форми зв'язку між простими реакціями, від співвідношення їхніх швидкостей і ґрунтується на принципі незалежності простих реакцій. Відповідно до цього принципу, якщо в системі відбуваються одночасно кілька реакцій, то кожна з них незалежна від інших і її швидкість визначається кінетичними рівняннями простих реакцій

6.3.1 Оборотні реакції

Оборотними називають реакції, що протікають одночасно в двох протилежних напрямках.

Швидкість оборотної реакції дорівнює різниці швидкостей прямої і зворотної реакцій.

Розглянемо оборотну реакцію першого порядку типу



В результаті прямої реакції концентрація речовини B зростає, у результаті зворотної – зменшується. Якщо виразити швидкість сумарної реакції через концентрацію речовини B , одержимо

$$\frac{dC_B}{dt} = v_1 - v_2, \quad (6.55)$$

де v_1 та v_2 – швидкість прямої і зворотної реакцій відповідно. З урахуванням залежності швидкості реакції першого порядку (6.14) від концентрації рівняння (6.55) переходить у

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1(C_{0,A} - C_B) - k_2C_B, \quad (6.56)$$

де $(C_{0,A} - C_B)$ та C_B – концентрації речовин А та В в дану мить, $C_{0,A}$ – початкова концентрація речовини А.

Стан рівноваги, що характеризується рівністю швидкостей прямої і зворотної реакцій, буде визначатися рівнянням

$$K_C = \frac{k_1}{k_2}. \quad (6.57)$$

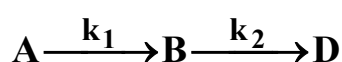
Знаючи початкову концентрацію речовини А ($C_{0,A}$), визначивши концентрацію речовини В (C_B) в момент часу t і в стані рівноваги, розв'язавши систему рівнянь (6.56), (6.57), можна розрахувати константи швидкості прямої і зворотної реакції k_1 та k_2 .

6.3.2 Послідовні реакції

Послідовними звуться реакції, які складаються з кількох стадій, що відбуваються одна за одною.

Якщо якась стадія з кількох послідовних відбувається значно повільніше інших, то її швидкість і порядок визначають швидкість і порядок усього ланцюгу реакцій. Ця обставина є однією з причин того, що експериментально знайдений порядок послідовної реакції часто не збігається з її молекулярністю і може бути нецілим.

Дві послідовні реакції першого порядку можна представити схематично:



Якщо швидкості стадій не дуже різняться, то для визначення залежності концентрації речовин від часу необхідно спочатку написати кінетичні рівнян-

ня для кожної стадії, а потім вирішити одержану систему диференціальних рівнянь. виведення цих залежностей складні і тут не доводяться. Якісна зміна вмісту всіх учасників реакції наведена на рисунку 6.8.

Рисунок 6.7 Зміна концентрацій реагуючих речовин для послідовної реакції першого порядку.

Концентрація речовини **A** експоненційно падає з часом. Концентрація речовини **B** починаючи від нуля проходить через максимум і знову падає до нуля, тому що речовина **B** цілком перетворюється в речовину **D**. Швидкість утворення **D** у будь-який момент часу пропорційна концентрації **B**. Спочатку концентрація **D** дорівнює нулю, потім швидко зростає, коли концентрація **B** максимальна, а наприкінці реакції наростання концентрації **D** знову наближається до нуля. Криві типу кривої зміни концентрації **D** в часі називають S-подібними. На цієї кривої є «індукційний період», протягом якого не відбувається утворення **D**. Існування такого періоду вказує на те, що продукт утворюється через проміжну сполуку.

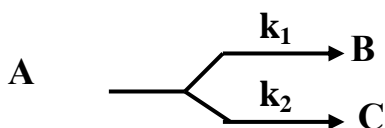
Найбільша кількість проміжної речовини **B** залежить не від абсолютних швидкостей обох реакцій, а від їхнього відношення. Чим більше значення співвідношення k_1/k_2 , тим більше ордината максимуму кривої $C_B = f(t)$ і тем ближче цей максимум до початку реакції. Крива $C_D = f(t)$, що характеризує нагромадження кінцевого продукту **D** у часу, має точку перегину. Протягом деякого часу, який зветься періодом індукції, продукт реакції практично не вияв-

ляється (крива $C_D = f(t)$ йде спочатку майже зливаючись з віссю абсцис). Розрахунки показують, що чим менше відношення k_1/k_3 , тим більше період індукції.

6.3.3 Паралельні реакції

Реакції називають паралельними, якщо вихідні речовини одночасно реагують у декількох напрямках.

Для мономолекулярних паралельних реакцій типу



повна швидкість перетворення вихідної речовини А дорівнює сумі двох швидкостей, тобто

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} \quad , \quad (6.58)$$

або

$$\frac{dx}{dt} = k_1(C_{0,A} - x_1) + k_2(C_{0,A} - x_2) = k_1 + k_2(C_{0,A} - x) \quad , \quad (6.59)$$

де $C_{0,A}$ – початкова концентрація речовини А; k_1, k_2 – константи швидкостей першої і другої реакцій; x – кількість речовини А, що прореагувала по двох реакціях ($x = x_1 + x_2$).

Рівняння (6.59) тотожно кінетичному рівнянню реакції першого порядку і після інтегрування одержуємо

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A}}{C_{0,A} - x} \quad . \quad (6.60)$$

В паралельних реакціях першого порядку відношення кількостей речовини, що прореагували в кожній з реакцій у будь-який момент часу, є сталим і дорівнює відношенню констант швидкостей цих реакцій:

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1(C_{0,A} - x)}{k_2(C_{0,A} - x)} = \frac{k_1}{k_2} \quad . \quad (6.61)$$

Отже,

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2} . \quad (6.62)$$

Таким чином, визначив зменшення концентрації вихідної речовини, за рівнянням (6.60) розраховують суму констант швидкостей паралельних реакцій; визначаючи відношення концентрації продуктів, що утворилися, розраховують відношення констант швидкостей за рівнянням (6.62). Спільне розв'язання рівнянь (6.60), (6.62) дозволяє розраховувати величини констант швидкостей окремих реакцій.

6.3.4 Сполучені реакції

Сполученими називають реакції типу $A+B \rightarrow M$, $A+C \rightarrow D$, із яких, одна, наприклад друга, протікає лише спільно з першою.

В таких реакціях речовина В служить індуктором другої реакції. Речовину С називають акцептором. Загальне для обох реакцій речовина А одержала назву актора. Прикладом таких реакцій може служити сумісне окислення сульфату заліза $FeSO_4$ і йодоводню HI пероксидом водню H_2O_2 . Сульфат заліза окислюється пероксидом незалежно від присутності йодоводню, але йодоводень пероксидом не окислюється. Однак при одночасному окисненні сульфату заліза він окисляється разом з ним. У цій реакції H_2O_2 – актор, $FeSO_4$ – індуктор, HI – акцептор.

В багатьох сполучених реакціях індуктор виступає як каталізатор і процес протікає з утворенням нестійких хімічних сполук. Вивчення відношення, в якому актор розподіляється між індуктором і акцептором, дозволяє з'ясувати характер сполучення даних реакцій.

Формулюючи поняття про сполучені реакції в загальній формі як взаємний вплив двох реакцій, що протікають в одному середовищі, Н. А. Шилов (1905 р.) розділив сполучені реакції на три групи по залежності концентрації індуктору в часі: 1) концентрація індуктора під час реакції зменшується; 2)

концентрація індуктора не змінюється (каталітичні реакції); 3) концентрація індуктора зростає (автокатолітичні реакції).

Кінетика сполучених реакцій дуже складна й у даному курсі не розглядається. Слід зазначити, що між індуктором і каталізатором є принципова відмінність: індуктор на противагу від каталізатору в реакції витрачається.

6.3.5 Ланцюгові реакції

Ланцюговими називають хімічні реакції, що протікають через ряд регулярно повторюваних елементарних реакцій за участю радикалів, атомів або іонів.

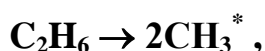
До них відносять реакції горіння, полімеризації і конденсації, розпаду ядер, фотохімічні реакції та інші.

Механізм ланцюгових реакцій полягає в тому, що вільні радикали і атоми, що характеризуються наявністю неспарених електронів, мають високу хімічну активність. Вони легко вступають у взаємодію зі стійкими молекулами і приводять їх в активний стан. Ці молекули, у свою чергу, дають продукти реакції і нові активні частинки і т.д., тобто виникає ланцюг подальших стадій. Виникнувши, ланцюгова реакція продовжується доти, поки не прореагує уся речовина або поки не зникнуть активні частинки.

Для ланцюгових реакцій характерні три етапи: зародження ланцюга, розвиток ланцюга або його ріст, обрив ланцюга.

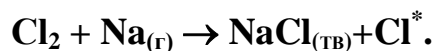
Зародження ланцюга починається з елементарного хімічного акту, у результаті якого утворюється активна частинка. Цей процес вимагає витрати енергії і може відбуватися при нагріванні речовини, при опроміненні її світлом і т.п.

Так при крекінгу етану відбувається розпад його молекули на метильні радикали



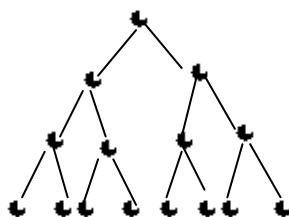
де індекс * означає активну частку. Утворення активних частинок можливо при зіткненні молекули зі стінкою посудини або на поверхні каталізато-

ру. Наприклад, атомарний водень можна одержати на поверхні губчатої платини або при додаванні до реакційної суміші малостійких речовин, названих ініціаторами. При взаємодії водню з галогенами в газовій фазі ініціатором є пари натрію:



Розвиток ланцюга являє собою періодичне повторення стадій реакції за участю активних частинок, названих ланками ланцюга. Довжина ланцюга визначається числом молекул вихідної речовини, що прореагували в результаті одного акту зародження ланцюга до його обриву.

По особливостях стадії розвитку ланцюгові реакції поділяють на нерозгалужені, коли в процесі розвитку ланцюга число активних часток залишається незмінним, і розгалужені, коли витрата однієї активної частинки приводить до утворення великого числа таких частинок. Нижче приведена схема розгалуженої реакції для випадку утворення двох часток з однієї:



Обрив ланцюга відповідає зникненню активних частинок. Втрати активності частинками може відбуватися при адсорбції часток стінками посудини, при зіткненні двох активних частинок з третьою (інгібітором), якій активні частинки віддають надлишкову енергію. Тому для ланцюгових реакцій характерна залежність їхньої швидкості від розмірів, форми і матеріалу реакційної посудини; від наявності сторонніх інертних речовин, від тиску або концентрації реагуючих речовин, температури й інших чинників. Швидкість ланцюгових реакцій визначається швидкістю найбільш повільної стадії, тобто швидкістю зародження ланцюга. Для нерозгалужених ланцюгів, у яких кожна активна частка дає початок одного ланцюга, залишаються справедливими звичайні рівняння хімічної кінетики з константою швидкості, збільшеної в ν разів (ν - довжина ланцюга).

Розгалужені хімічні реакції можуть протікати по складному кінетичному закону і не мати визначеного порядку. У розгалужених хімічних реакціях радикал (активна частинка) може брати участь у трьох процесах: продовженні, обриві і розгалуженні ланцюга. Обрив приводить до зменшення числа радикалів, розгалуження – до їх збільшення.

Використовуючи теорію імовірності, позначимо δ – імовірність розгалуження ланцюга; β – імовірність обриву ланцюга; Q – імовірність продовження ланцюга. Ефективна імовірність обриву дорівнює $\beta - \delta$, а довжина ланцюга

$$v = \frac{Q}{\beta - \delta} . \quad (6.63)$$

Тоді швидкість розгалуженої ланцюгової реакції

$$v = v_0 v = \frac{Q}{\beta - \delta} v_0 , \quad (6.64)$$

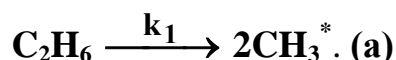
де v_0 – швидкість зародження ланцюга. Це рівняння показує, що швидкість розгалуженої хімічної реакції залежить від співвідношення швидкостей обриву і розгалуження ланцюга. Величини β і δ залежать від тиску і температури. Швидкість реакції зростає в міру зменшення різниці $\beta - \delta$ і стає нескінченно великою при $\beta = \delta$. Якщо мова йде про газову суміш, то при $\beta = \delta$ вона вибухає.

При вивченні кінетики ланцюгових реакцій виникає необхідність у розробці методів виявлення атомів і радикалів і оцінки їхньої концентрації. Для цієї мети застосовуються хімічні і фізико-хімічні методи (спектральні, електронний парамагнітний резонанс, колориметрія ін.). Після того, як наявність атомів і радикалів у реакційній системі доведено, необхідно виписати елементарні реакції, що приблизно протікають у системі, а потім показати, що кінетика всієї реакції дійсно описується за допомогою цих елементарних реакцій.

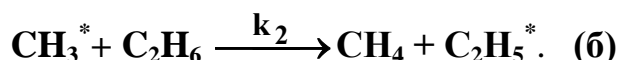
Як приклад розглянемо реакцію термічного розкладу етану, яку вважають реакцією першого порядку. Проміжними продуктами цієї реакції є атоми водню, метильні і етильні радикали. Запропонуємо такий механізм реакції,

який включає реакції вищеназваних радикалів і пояснює підпорядкування реакції закону першого порядку.

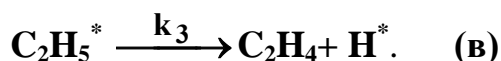
Зв'язок вуглець – вуглець самий неміцний в молекулі етану. Можна очікувати, що розпад почнеться з реакції



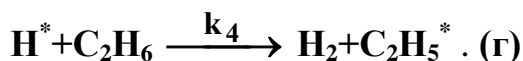
Далі піде реакція відриву атомів водню від етану метильними радикалами



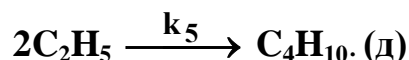
Етильний радикал, що утворюється, розпадається на етилен і атом водню:



Атоми водню, як і метильні радикали, можуть відривати водневі атоми від етану:



Далі записують реакцію, по якій радикали зникають з системи. В даному випадку може відбуватися процес



Запропонована схема реакції складається з п'ятих елементарних стадій. Реакцію (а) називають ініціюючою стадією, реакції (б), (в) і (г) – реакціями продовження ланцюга, реакцію (д) – реакцією обриву ланцюга.

Щоб пояснити перший порядок усього процесу, з огляду на всі п'ять елементарних реакцій, застосовують метод стаціонарних концентрацій. Метод заснований на припущенні, що концентрації атомів і вільних радикалів, що знаходяться в системі в незначних кількостях, не змінюються в ході реакції. Концентрації їх на початку реакції дорівнюють нулю, але вже через декілька секунд досягають сталого значення. Стадію реакції, коли концентрація і швидкість стабілізуються і не змінюються протягом деякого часу, називають стаціонарною стадією. На цій стадії можна записати такі вирази:

$$k_1 C_{C_2H_6} - k_2 C_{CH_3^*} C_{C_2H_6} = 0, \quad (6.65)$$

$$k_3 C_{C_2H_5^*} - k_4 C_{H^*} C_{C_2H_6} = 0, \quad (6.66)$$

$$k_2 C_{CH_3^*} C_{C_2H_6} - k_3 C_{C_2H_5^*} + k_4 C_{H^*} C_{C_2H_6} - k_5 (C_{C_2H_5^*})^2 = 0. \quad (6.67)$$

У підсумку отримані три рівняння з трьома невідомими $C_{CH_3^*}$, C_{H^*} та $C_{C_2H_5^*}$, які можна розв'язати. Наприклад, із (6.66) знаходимо

$$C_{CH_3^*} = \frac{k_1}{k_2} C_{C_2H_6}. \quad (6.68)$$

Склавши (6.66) і (6.67), одержуємо

$$k_2 C_{CH_3^*} C_{C_2H_6} - k_5 (C_{C_2H_5^*})^2 = 0. \quad (6.69)$$

Підставивши в цей вираз рівняння (6.71), одержуємо рівняння

$$k_1 C^2_{C_2H_6} - k_5 (C_{C_2H_5^*})^2 = 0, \quad (6.70)$$

звідки

$$C_{C_2H_5^*} = \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} C_{C_2H_6}. \quad (6.71)$$

Рівняння для швидкості реакції

$$v = \frac{dC_{C_2H_4}}{dt} = k_3 C_{C_2H_5^*} = k_3 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} C_{C_2H_6}. \quad (6.72)$$

Таким чином, обрана схема реакції дійсно приводить до висновку, що реакція підкоряється першому порядку.

6.4 Молекулярна кінетика

Предметом молекулярної кінетики є вивчення і пояснення механізму хімічних реакцій. Головні напрямки розвитку молекулярної кінетики пов'язані з вивченням закономірностей протікання елементарного акту.

Елементарним хімічним актом зветься одиничний акт взаємодії або перетворення частинок (молекул, радикалів, іонів, атомів), у результаті якого утворюються нові частинки продуктів реакції або проміжних сполук.

У процесі елементарного хімічного акту відбувається зміна розташування ядер атомів і електронної густини в частинках, у результаті чого рвуться старі і виникають нові хімічні зв'язки.

Особливості кожного елементарного акту визначаються числом молекул, що беруть участь у ньому, їхньою будовою і характером реакційних центрів. Прийнято вважати, що тривалість елементарного акту визначається часом, протягом якого починається і завершується перебудова молекулярних орбіталей в молекулах, що реагують, ($\approx 10^{-12} \dots 10^{-13}$ секунд). Всякий елементарний акт відбувається через перехідний стан. Для утворення перехідного стану молекули, що реагують, повинні мати сумарну енергію, рівну або перевищуючу величину енергетичного бар'єру. Крім того, необхідно сприятливе розташування атомів у реакційних центрах молекул, що реагують. Звідси випливає, що теорія елементарного хімічного акту повинна давати можливість розрахунку розміру енергетичного бар'єру, що необхідно перебороти реагуючим молекулам, і імовірності утворення перехідного стану, виходячи з будови і властивостей реагуючих молекул.

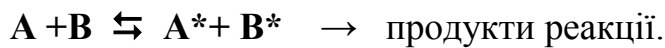
6.4.1 Теорія активних зіткнень

Одним із перших напрямків у розвитку теорії елементарних реакцій є теорія активних зіткнень. Початок розвитку даної теорії покладено С. Арреніусом. Він висловив ідею про те, що елементарна хімічна реакція відбувається через утворення активних молекул. Сутність теорії розглянемо на прикладі односторонньої реакції другого порядку, що відбувається в розчині при сталому об'ємі:



$$\text{Швидкість цієї реакції } v = kC_A C_B.$$

Арреніус припустив, що реакція відбувається за схемою двохстадійного послідовного процесу



На першій стадії (високошвидкісній) молекули А і В стикаються з іншими молекулами і переходять у енергетично збуджений стан A^* і B^* . Швидкість реакції на другій стадії відносно невелика і лімітує загальну швидкість процесу. Концентрації активних молекул малі, тобто $C_A \gg C_{A^*}$, і $C_B \gg C_{B^*}$. На стадії активності встановлюється рівновага, що визначається константою рівноваги K_C^* :

$$K_C^* = \frac{C_{A^*} C_{B^*}}{C_A C_B} = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{зв}}}. \quad (6.73)$$

Швидкість другої стадії виражається через концентрації активних молекул

$$v = k^* C_{A^*} C_{B^*}. \quad (6.74)$$

Із (6.73) і (6.74) випливає

$$v = k^* K_C^* C_A C_B. \quad (6.75)$$

Оскільки $v = kC_A C_B$, то $kC_A C_B = k^* K_C^* C_A C_B$ і $k = k^* K_C^*$, або

$$\ln \frac{K}{k^*} = \ln K_C^* \quad (6.76)$$

Диференціюванням (6.76) і з урахуванням рівняння ізохори

$$\frac{d \ln K_C^*}{dT} = \frac{\Delta H^*}{RT^2}, \quad (6.77)$$

$$\text{одержуємо} \quad \frac{d \ln K_C^*}{dT} = \frac{\Delta H^*}{RT^2} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad (6.78)$$

де ΔH^* – теплота процесу активації; E_a – ефективна енергія активації. Рівняння (6.90) називають рівнянням Арреніуса в диференційній формі. Приймаючи E_a незалежною від концентрації й інтегруючи (6.78), одержують рівняння Арреніуса в інтегральній формі (див. розділ 6.2):

$$k = z e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6.79)$$

Як видно, ефективна енергія активації E_a ототожнюється з теплою процесу активації ΔH^* . Предекспоненційний множник z виражається в тих же одиницях, що і константа швидкості реакції, тобто в s^{-1} для реакцій першого порядку і л/(моль·с) для реакцій другого порядку. Енергія активації виражається в кДж/моль.

Висловивши ідею про роль активного стану молекул, Арреніус не підійшов до поняття перехідного стану. Подальшим розвитком поглядів Арреніуса була розробка теорії активних зіткнень на базі молекулярно-кінетичних уявлень. Було запропоновано вважати активними такі зіткнення, у яких сумарна енергія збуджених молекул A^* і B^* , що стикаються, дорівнює або більше E_a . При зіткненні молекули зближаються до відстані, що називається ефективним діаметром зіткнень d_{ef} і при якій електрони й атоми однієї молекули потрапляють у середовище дії електричних полів, збуджуваних частками іншої молекули. Тільки за таких умов може відбутися розрив зв'язків у вихідних речовинах і утворення нових молекул. У першому наближенні

$$d_{ef} = \frac{d_A + d_B}{2}. \quad (6.80)$$

На мал. 6.10 подана зміна енергії під час екзотермічної реакції.

Рівень I відповідає середній енергії початкових речовин ($E_{сер.п}$). Рівень II – середній енергії продуктів реакції ($E_{сер.к}$). Звичайно середня енергія моле-

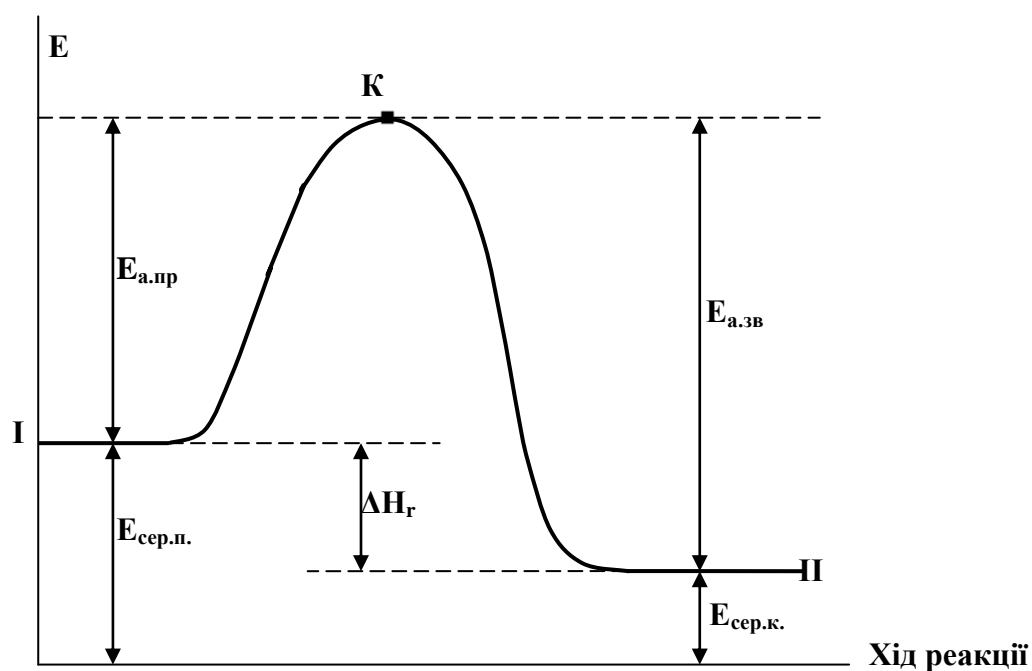


Рисунок 6.8 Зміна енергії під час екзотермічної реакції

кул вихідних речовин і продуктів реакції, підтримувана їхніми зіткненнями, значно нижче енергії активації прямої ($E_{a,пр}$) і зворотної ($E_{a,зв}$) реакцій, тобто $E_{сер.п.} < E_{a,пр}$ і $E_{сер.к.} < E_{a,зв}$. З усіх молекул тільки невелика їх частина має енергію, більшу ніж енергія активації. З цієї причини лише невелика частина молекул здатна до реакції. Володіючи великою кінетичною енергією, ці молекули стикаються, переборюють енергетичний бар'єр, взаємодіють і дають продукти реакції. Енергія, що виділяється при цьому, передається іншим молекулам, підвищуючи їхню енергію до енергії активації і т.д. Додаткова енергія молекулами може бути отримана і ззовні, наприклад за рахунок нагрівання або поглинання енергії випромінювання. Таким чином, у ході реакції енергія системи спочатку зростає до рівня енергетичного бар'єру, що відповідає точці К, а потім зменшується до рівня II.

Енергією активації (або енергетичним бар'єром) E_a називають надлишок енергії в порівнянні із середньою енергією речовин, що реагують, який необхідно мати молекулам для того, щоб зіткнення були результативними.

Енергія активації залежить від природи речовин, що реагують, але не залежить від температури.

Різниця $E_{a.zv} - E_{a.pr}$ дорівнює тепловому ефекту хімічної реакції:

$$\Delta H = E_{a.zv} - E_{a.pr} \quad (6.81)$$

Уявлення про енергетичний бар'єр і про «активні» молекулах добре пояснюють ряд фактів.

1 Хімічна реакція завжди відбувається з незрівнянно меншою швидкістю, чим це відповідає розрахунку з припущенням результативності кожного зіткнення. Наприклад, при температурі 550 К лише одне з $3 \cdot 10^{17}$ зіткнень веде до реакції $2HI \rightarrow H_2 + I_2$.

2 Для схожих реакцій $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$ і $2Cl_2O \rightarrow 2Cl_2 + O_2$ при однакових температурах і концентраціях число зіткнень приблизно однаково, а швидкість першої реакції в десятки тисяч разів менше ніж другої.

3 Швидкість реакції пропорційна концентрації ($u = kC$). Однак із зміною концентрації в 5 разів швидкість може змінюватися в ≈ 45 разів.

4 Кількість зіткнень із зміною температури на 10 градусів змінюється на 2–3%, однак швидкість реакції змінюється в 2 – 4 рази (див. розділ 6.2).

6.4.2 Рівняння для швидкості хімічної реакції з теорії активних зіткнень. Фізичний зміст коефіцієнтів рівняння Арреніуса.

Стеричний чинник

Позначимо швидкість бімолекулярної реакції через u , а загальне число подвійних зіткнень у ній – через z_0 . Висловимо обидві величини в однакових самих одиницях – моль/(л·с). За умови, що кожне зіткнення веде до реакції $u = z_0$. На практиці лише деяка частина цих зіткнень приводить до реакції. Оскільки зіткнення безладні, то до них може бути застосованим статистичний закон розподілу молекул за енергіями Л. Больцмана. Відповідно до закону Бо-

льцмана, частина молекул, що мають енергію E , дорівнює $e^{-\frac{E}{RT}}$. Така ж части-

на (від загального числа зіткнень) активних зіткнень z , що мають енергію не менше енергії активації E_a . Тому

$$v = Z = z_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6.82)$$

Якщо проводити реакцію при одиничних концентраціях реагуючих речовин, то $v = k$ і кінетичне рівняння для константи швидкості з теорії активних зіткнень приймає вигляд

$$k = z_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (6.83)$$

За допомогою рівняння (6.83) легко показати фізичний зміст коефіцієнтів A і B у рівнянні Арреніуса (6.52). Логарифмуючи рівняння (6.83), одержують

$$\ln k = \ln z_0 - \frac{E_a}{RT}. \quad (6.84)$$

Порівняння (6.84) з (6.52) показує, що коефіцієнт B дорівнює логарифму загального числа зіткнень ($B = \ln z_0$) в одному літрі за 1 секунду. Коефіцієнт A дорівнює відношенню енергії активації до газової сталої ($A = E_a/R$) і визначає частку активних зіткнень z . Користуючись формулами (6.82), (6.83), можна розрахувати числові значення швидкостей реакцій. Для простих реакцій спостерігається задовільний збіг результатів досвіду і розрахунку. Однак у більшості випадків спостерігаються значні відхилення, для урахування яких введено емпіричний множник p , названий стеричним чинником. З урахуванням стеричного чинника вираз для константи швидкості приймає вигляд

$$k = pz_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (6.85)$$

Стеричний чинник p одержав таке фізичне пояснення. Для протікання реакції недостатньо, щоб у момент зіткнення молекули мали лише потрібний запас енергії. Важливо також і те, як молекули орієнтовані в просторі в момент зустрічі, який час вони знаходяться в зіткненні, які види взаємодії між молекулами переважають (сили притягання або відштовхування). При несприятливій

орієнтації молекул по відношенню одна до одної $p < 1$, при сприятливій – $p = 1$. Але в деяких реакціях значення p може бути більше одиниці, що з позицій даної теорії незрозуміло.

6.4.3 Методи визначення енергії активації

Експериментально енергію активації можна визначити, будуючи графік залежності логарифма константи швидкості реакції від зворотної абсолютної температури (див. мал. 6.7). Тангенс кута нахилу прямої дорівнює енергії активації з протилежним знаком, поділений на універсальну газову сталу R .

Енергію активації можна також знайти за допомогою рівняння (6.96). Для цього експериментально визначають константи швидкості реакцій k_1 і k_2 при двох різних температурах T_1 і T_2 . Спільне рішення двох рівнянь

$$\ln k_1 = \ln z_0 - \frac{E_a}{RT_1} \quad \text{і} \quad \ln k_2 = \ln z_0 - \frac{E_a}{RT_2} \quad (6.86)$$

дає формулу для розрахунку енергії активації

$$E_a = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1}. \quad (6.87)$$

6.4.4 Пояснення залежності швидкості хімічної реакції від природи реагуючих речовин і температури за допомогою теорії активних зіткнень

Як було зазначено вище, навіть для схожих реакцій при однакових концентраціях і температурах швидкості реакцій можуть сильно розрізнятися. За допомогою теорії активних зіткнень цю різницю можна пояснити величиною енергії активації. Відповідно до (6.94) чим більше енергія активації, тим менше швидкість реакції. Інакше кажучи, чим вище енергетичний бар'єр, тим менша кількість молекул здатна його здолати. Цю залежність наочно можна показати графічно з використанням закону розподілу молекул по енергіях Больцмана. На мал. 6.11 подана залежність відносної кількості молекул

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dE}$$

які мають кінетичною енергією в межах $E \pm dE$, від енергії.

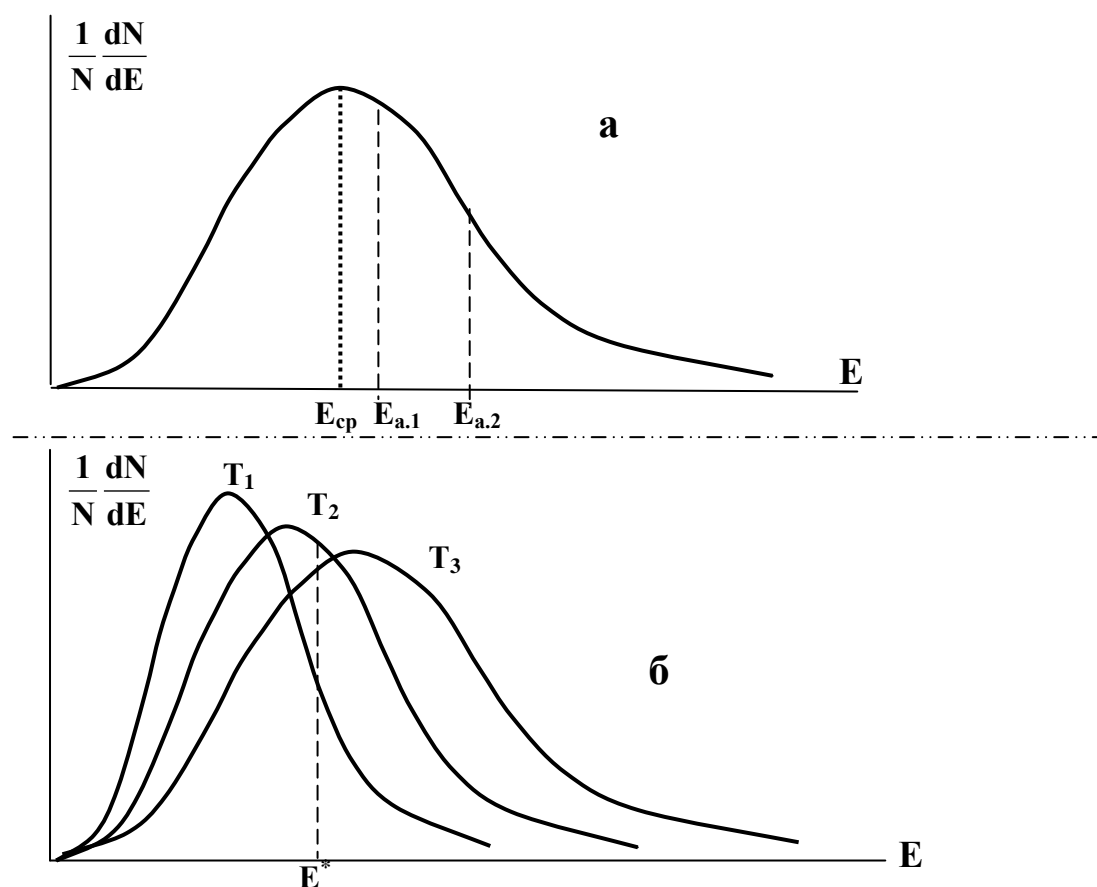


Рисунок 6.9 а) Вплив величини енергії активації на відносну кількість активних молекул при температурі T_1 ; б) відносна кількість активних молекул в залежності від температури.

Як видно, велика частина молекул має енергію, що не відрізняється сильно від середньої величини E_{cp} . Однак завжди існують молекули, які мають велику енергію. Умовно задамося енергіями активації $E_{a,1}$ і $E_{a,2}$ для двох різних реакцій при температурі T_1 . Усі молекули, що мають енергію, рівну або більшу ніж енергія активації, здатні до результативного зіткнення (активні молекули). Графічно відносне число таких молекул відображається площею, яка розташована правіше від вертикальної лінії E_a на мал. 6.11а. Із малюнка видно, що чим менше E_a , тим більше частка молекул, здатних до активних зіткнень і тем більше швидкість реакції. Якщо $E_a < 40$ кДж/моль, то реакція йде миттєво, якщо $E_a = 40 \dots 120$ кДж/моль, то реакція йде з вимірною швидкістю; при $E_a >$

120 кДж/моль швидкість реакції дуже мала. Слід зазначити, що з зростанням температури $T_3 > T_2 > T_1$ криві розподілу розширюються вправо, максимум їх знижується, тобто збільшується відносний вміст молекул, які мають енергію активації (мал.6.11б). Оскільки величина енергії активації з зростанням температури не змінюється, то площа під кривою помітно зростає, а це вказує на зростання швидкості реакції.

6.4.5 Теорія перехідного стану або активованого комплексу

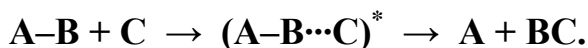
Введення в рівняння для швидкості реакції (6.97) стеричного чинника p , який якісно враховує геометрію зіткнень молекул, не розв'язало наявні проблеми в теорії активних зіткнень. Причина полягає у відсутності прямої кореляції між імовірнісними чинниками й імовірністю того, що реагуючі молекули зштовхнуться визначеними частинами. Тому швидкості багатьох реакцій, розраховані на основі теорії активних зіткнень, дуже відрізняються від експериментальних.

Надалі теорія елементарних реакцій розвивалася на базі законів класичної і квантової механіки (Г. Ейрінг, М. Еванс, М. Поляні, 1935). Новий напрямок у розвитку теорії кінетики назвали теорією абсолютних швидкостей хімічних реакцій. Головне положення теорії абсолютних швидкостей хімічних реакцій полягає в тому, що всякий елементарний хімічний акт відбувається через перехідний стан (активований комплекс), коли в системі, що реагує, зникають окремі зв'язки в початкових молекулах і виникають нові зв'язки, характерні для продуктів реакції. У теорії абсолютних швидкостей розв'язуються два завдання: розрахунок поверхні потенційної енергії елементарного акту і розрахунок імовірності утворення і часу існування перехідного стану.

Перше завдання зв'язане з розв'язанням квантово-механічного рівняння Шредінгера для системи частинок, що утворюють активований комплекс. Ця проблема дуже складна і вирішується лише приблизно за допомогою ЕОМ. Тому в основному теорія розвивається в пошуках методів оцінки енергії й ент-

ропії утворення активованого комплексу виходячи з властивостей реагуючих молекул.

Розглянемо процес взаємодії атому **C** з молекулою **AB** згідно з реакцією



Спочатку учасники реакції розташовані досить далеко один від одного і між ними відсутні сили взаємодії. В міру зближення між атомами **B** і **C** виникає зв'язок, що поступово підсилюється, а між атомами **A** і **B** зв'язок слабшає. Настає такий момент, коли молекули **A–B** деформовані і нестабільні, а молекули **B–C** ще не сформовані. Цей момент є перехідним. Систему можна розглядати як таку, що складається з трьох слабо зв'язаних між собою атомів **A–B–C** (активований комплекс). На зближення атома **C** з молекулою **A–B** і на розрив зв'язку **A–B** витрачається деяка енергія, що дорівнює енергії активації. Протягом реакції змінюються відстані між **A** і **B** і **B** і **C**, а відповідно до цього змінюється потенційна енергія системи (аналогічно мал. 17.8). Точка **K** відповідає утворенню активованого комплексу. Оскільки активований комплекс має максимум потенційної енергії, то він є нестабільним. Час його існування складає $\sim 10^{-13} - 10^{-14}$ секунди. Тому він розпадається на продукти реакції або початкові речовини.

Більш точно описати шлях хімічної реакції можна за допомогою методу потенційних поверхонь. Активований комплекс $(A-B \cdots C)^*$, що складається з n атомів, має $3n$ ступенів свободи руху. Для нелінійної молекули 6 ступенів свободи доводиться на поступальний і обертальний рух системи в цілому, а $3n-6$ ступенів свободи характеризує коливальний рух у системі. Потенційна енергія активованого комплексу є функцією $3n-6$ координат $x_1, x_2, x_3 \cdots x_{3n-6}$, які визначають розташування ядер у просторі:

$$E_{\text{пот}} = f(x_1, x_2, x_3 \cdots x_{3n-6}) \quad (6.88)$$

Рівняння (6.100) називають рівнянням поверхні потенційної енергії. Потенційна енергія перехідного стану в будь-який момент часу характеризується точкою на поверхні потенційної енергії в багатомірному просторі. Усяка зміна системи і розвиток елементарного хімічного акту описується рухом точки,

обумовленої рівнянням (6.100), на поверхні потенційної енергії по шляху мінімальних енергетичних витрат. Лінію, яку описує ця точка, називають шляхом реакції або координатою реакції.

Шлях реакції в багатомірному просторі не можна представити реальною фізичною моделлю. Якщо відома залежність, що виражається рівнянням (6.100), то можна знайти мінімальне значення енергії перехідного стану, що визначає розмір енергетичного бар'єра. Позначимо відстань між центрами А і В через r_{A-B} , відстань між центрами В і С — через r_{B-C} . Потенційна енергія системи А, В і С буде виражатися функцією від r_{A-B} і r_{B-C} і кута φ між ними. При фіксованому значенні $\varphi = \pi$ енергія системи буде залежати тільки від r_{A-B} і r_{B-C} :

$$E = f(r_{A-B}, r_{B-C}) \quad (6.89)$$

Залежність (6.101) може бути подана графічно в трьохмірному просторі або у вигляді ізоенергетичних ліній у двомірній системі координат r_{A-B} і r_{B-C} (рис. 6.12). Суцільними лініями відзначені рівні однакової енергії. Цифри на рисунку позначають енергію, яку мають системи А–В + С і А+ В–С в залежності від відстані r_{A-B} і r_{B-C} .

Прийmemo за вихідний стан системи такий стан, який на рис. 6.10 позначено точкою Н. У цьому стані значення r_{B-C} велике, тобто маємо молекули А–В, що не взаємодіють з атомом С. При наближенні атома С до молекули А–В долаються сили відштовхування між однойменно зарядженими ядрами атомів В і С. Внутрішня енергія системи при цьому зростає. Точка, що характеризує стан системи, буде рухатися по лінії мінімальних енергетичних градієнтів, яка зображена на рис. 6.10 пунктиром.

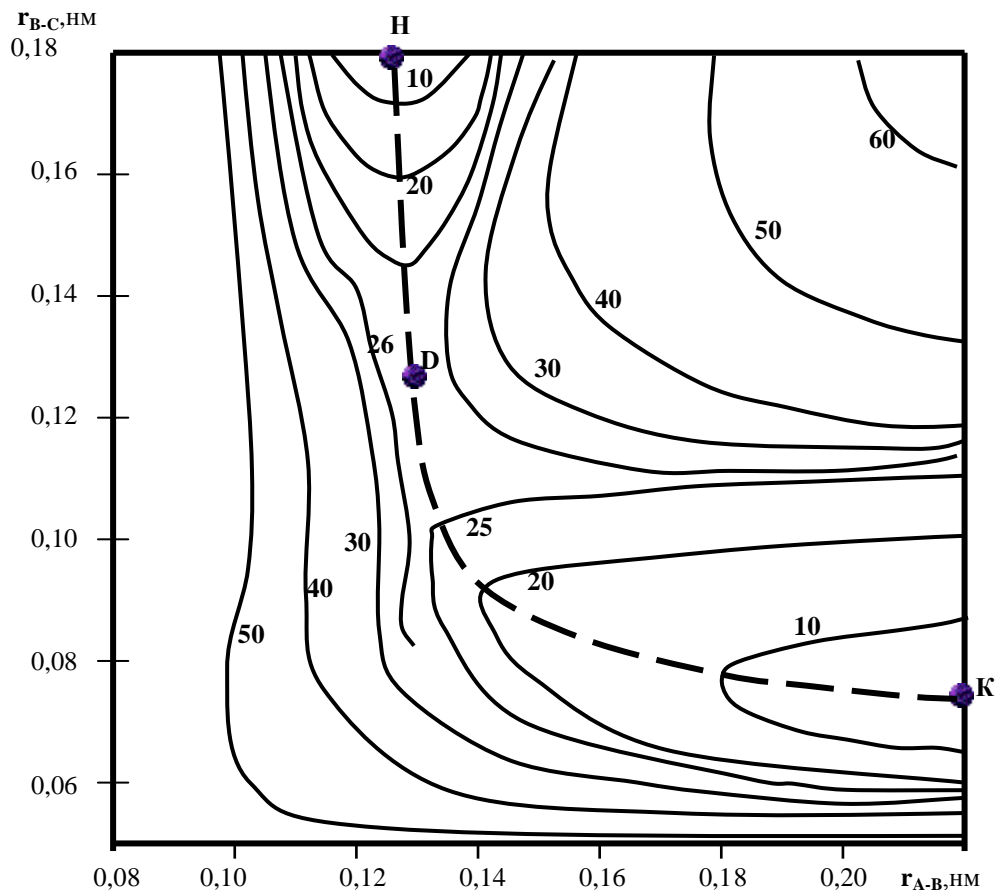


Рисунок 6.10 Зміна потенційної енергії в залежності від відстаней r_{A-B} і r_{B-C} .

Коли відстань r_{A-B} велика, то маємо молекулу B–C і атом A (точка K). Точка K відповідає кінцевому стану, який також характеризується мінімальною енергією. В інтервалі між точками H і K система знаходиться на перевалі, що роз'єднує початковий і кінцевий стани. На вершині енергетичного бар'єру в точці D при $r_{A-B} = r_{B-C}$ атоми A і C енергетично тотожні. Система знаходиться в перехідному стані, утворюється активований комплекс $(A-B \cdots C)^*$. Система має максимальну потенційну енергію. Якщо енергія поступального руху молекули A–B і атома C буде велика, то система досягне перевалу і спуститься до кінцевого стану. У протилежному випадку система, не досягнувши розміру енергетичного бар'єру, скотиться вниз до початкового стану. Різниця між енергією активованого комплексу E^* і енергією вихідних речовин, що реагують, дає істинну енергію активації реакції

$$E_a = E^* - (E_{A-B} + E_C) \quad (6.90)$$

Якщо відома енергія активації, то можна розрахувати константу швидкості елементарної реакції через властивості молекул, що реагують, і активованого комплексу.

Друге завдання теорії абсолютних швидкостей хімічних реакцій – оцінка енергії й ентропії утворення активованого комплексу і розрахунок швидкостей реакцій – вирішуються більш успішно, ніж визначення енергії активації складних реакцій.

Головне рівняння для константи швидкості реакції в теорії перехідного стану

$$k = \chi \frac{kT}{N_A h} e^{-\frac{E_a}{RT}} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \quad (6.91)$$

яке тут приведено без висновку, включає сталу Авогадро N_A , сталу Планка h , сталу Больцмана k , універсальну газову сталу R , абсолютну температу-

ру T , ентропійний множник $e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$, що відображає імовірність утворення перехідного стану, а також трансмісійний коефіцієнт χ , що враховує можливість розпаду активованого комплексу на молекули вихідних речовин. У більшості хімічних реакцій коефіцієнт χ близький до одиниці.

Порівняння рівнянь (6.103) і (6.97) показує, що стеричний фактор p визначається в основному ентропією утворення активованого комплексу ΔS^* . Значення ΔS^* може бути більше, дорівнювати або менше нуля.

Таким чином, теорія перехідного стану пояснює можливість значення $p > 1$, що було незрозуміло в теорії активних зіткнень.

За значенням ΔS^* реакції діляться на три групи. При $\Delta S^* \gg 0$, $p > 1$ (швидкі реакції), при $\Delta S^* = 0$ – $p = 1$ (нормальні реакції), при $\Delta S^* \ll 0$ $p < 1$ (повільні реакції).

Доказ у теорії перехідного стану того факту, що швидкість реакції залежить не тільки від енергії активації, але і від ентропії активації, дозволяє пояс-

нити різницю у швидкостях реакцій з близькими величинами енергії активації. Швидкість буде вище в тієї реакції, ентропія активації якої більше.

6.5 Кінетика гетерогенних процесів

Гетерогенними називаються реакції, які відбуваються між речовинами, що знаходяться в різних дотичних фазах. Такі реакції надзвичайно поширені в природі і техніці.

Усі хімічні реакції, що відбуваються під час виробництва металів і сплавів, а також під час їх термічної і механічної обробки, є гетерогенними.

Можна навести багато прикладів гетерогенних реакцій, які мають значення в металургійному виробництві:

- горіння твердого і рідкого палива;
- відновлення твердих окислів газами чи вуглецем;
- розподіл речовин між рідкими фазами (метал – шлак, метал – штейн);
- процеси розчинення і виділення газів з металу і шлаку;
- процеси розчинення твердих тіл у рідинах (наприклад, футеровки сталеплавильних печей у шлаках);
- кристалізація рідин (наприклад, твердіння сталевих злитків);
- поліморфні перетворення у твердих металах і сплавах.

Відмінною рисою всіх гетерогенних процесів є їхня складність і багатостадійність. Звичайно гетерогенна реакція складається, щонайменше, із трьох стадій.

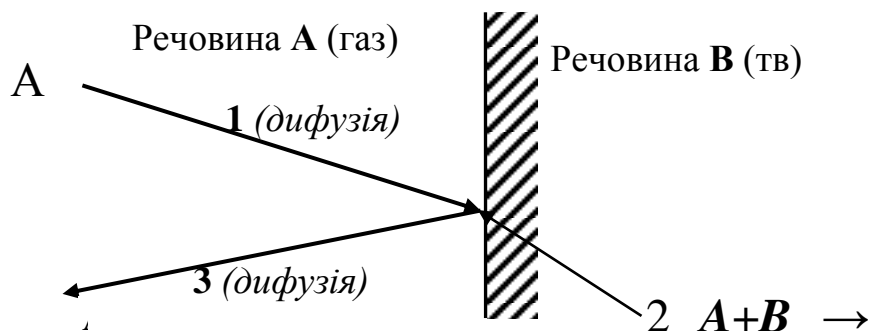


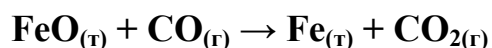
Рисунок 6.11 Три послідовні стадії гетерогенної реакції на прикладі взаємодії газу А з твердою речовиною В; 1 – підхід молекул газу до поверхні розподілу; 2 – хімічна взаємодія; 3 – відведення продукту реакції від поверхні розподілу.

Перша стадія являє собою перенесення реагуючих речовин до поверхні розподілу фаз (до реакційної зони).

Другою стадією є власно гетерогенна хімічна реакція (наприклад, окислювання фосфору, розчиненого в рідкій сталі, киснем що продувається через неї або відновлення оксидів металів воднем).

Нарешті, третя стадія полягає у відводі продуктів реакції з реакційної зони. Оскільки швидкості процесів у всіх стадіях пропорційні величині поверхні, то швидкість гетерогенних реакцій повинні залежати від відношення між величинами поверхні розподілу фаз і об'єму. Стадією, що визначає швидкість всього процесу (контролюючою стадією), є найбільш повільна. Процеси переносу реагуючих речовин, що здійснюються на першій і третій стадіях, називаються масопередачею.

У процесах масопередачі розрізняють зовнішню і внутрішню масопередачу. Як приклад процесу, у якому в залежності від умов швидкість може визначатися або зовнішньою, або внутрішньою масопередачею, можна навести відновлення оксидів заліза. Перебіг цього процесу, що розвивається у верхніх шарах шахти доменної печі, впливає на інтенсивність її роботи. У цьому процесі дифузія повинна відбуватися як у газовому потоці, так і в масі частково відновленого шматка залізної руди. Перший процес називається зовнішньою масопередачею, а другий – внутрішньою. Власне хімічне перетворення оксидів заліза в метал складається з кількох процесів, описуваних сумарною реакцією



Внутрішня дифузія являє собою ряд процесів, що відбуваються паралельно. Перший – звичайна дифузія газів по капілярах порівняно великого радіусу. Другий – капілярна дифузія по вузьких капілярах. Якщо довжина вільного пробігу більше діаметру капіляра, то дифузійне блукання молекул визначається не зіткненнями між собою, а зіткненнями зі стінками. Третім процесом є поверхнева дифузія, що здійснюється адсорбованими молекулами по стінках

капілярів. Крім цього, можлива дифузія через шар продукту реакції, що утворився.

Сумарна швидкість гетерогенного процесу визначається швидкостями окремих його ланок чи стадій. Як вказувалося вище, якщо швидкість однієї з послідовних стадій процесу значно менше інших, то сумарна швидкість визначається швидкістю цієї найбільш повільної стадії. Якщо ж швидкості окремих стадій мало відрізняються між собою, то сумарна швидкість реакції не обов'язково повинна дорівнювати швидкості самої повільної стадії, тому що всі стадії взаємно пов'язані. Протікання більш швидких стадій може впливати на швидкість повільної стадії.

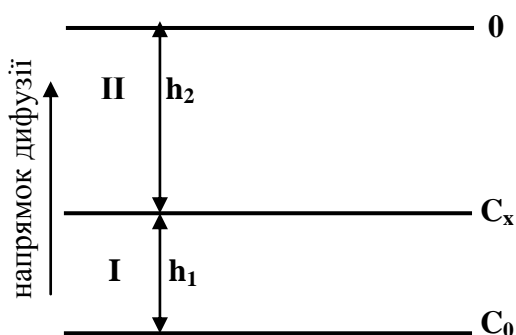


Рисунок 6.12 Схема стаціонарної дифузії

Якщо найбільш повільною стадією процесу є підведення реагуючих речовин до зони реакції чи відвід з неї продуктів реакції, то кінетика сумарного процесу буде дифузійною. Про такі процеси також говорять як про процеси, що відбуваються в дифузійній області. У випадку, якщо повільна стадія процесу полягає в хімічному чи фізичному перетворенні, то швидкість процесу визначається швидкістю реакції, і процес відбувається у кінетичній області.

При порівнянних швидкостях дифузії і хімічного перетворення має місце проміжна область реакцій. Сказане справедливо для складних процесів, що складаються з кількох послідовних стадій. У випадку, якщо гетерогенний процес складається з ряду паралельних процесів, що відбуваються одночасно, як, наприклад, при внутрішній дифузії, то визначальним є найшвидший процес.

Як приклад послідовного процесу розглянемо випадок стаціонарної дифузії під час переносу речовини через дві фази I і II, що мають різні проникності і різні товщини. Цей процес схематично представлений на рис. 6.12. Бу-

демо підтримувати на зовнішній поверхні фази **I** сталу концентрацію C_0 , а на зовнішній поверхні фази **II** – нульову концентрацію речовини, що дифундує. При цьому на межі між фазами виникає не залежна від часу (стаціонарна) концентрація C_x . Нехай h_1 і h_2 – товщини фаз. Відзначимо, що в стаціонарному режимі розподіл концентрації речовини, що дифундує, у середовищі, в якій відбувається дифузія, не залежить від часу, тобто, у кожній точці цього середовища концентрація зберігається сталою. Крім того, концентрація C при цьому обов'язково повинна лінійно залежати від відстані x . Дійсно, з рівняння дифузії

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (6.92)$$

випливає, що при $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ і $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0$ тобто $\frac{\partial C}{\partial x}$ є сталою величиною.

Таким чином, залежність концентрації від відстані відображується рівнянням

$$C = ax + b, \quad (6.93)$$

де a та b – константи.

Такий розподіл концентрації здійснюється, наприклад, в процесі дифузії газів через діафрагми.

Яким чином у подібних випадках впливають на швидкість процесу, що складає з послідовних ланок, величини дифузійних опорів? Потік речовини (Π_1) через фазу **I** визначається рівнянням

$$\Pi_1 = D_1 \frac{C_0 - C_x}{h_1} = \beta'_1 (C_0 - C_x), \quad (6.94)$$

де D_1 — коефіцієнт дифузії у фазі **I**, а відношення $\beta'_1 = \frac{D_1}{h_1}$ називається

коефіцієнтом масопередачі і має розмірність см/сек.

Часто коефіцієнт масопередачі розраховують з величини потоку не на один квадратний сантиметр, а на один кубічний сантиметр об'єму, заповненого зернистим матеріалом β . Оскільки поверхня матеріалу в одиниці об'єму

обернено пропорційна діаметру частинки d , то $\beta = \frac{\beta'}{h}$ і, отже, має розмірність см/с. Взагалі, величини β' характеризують масопередачу не тільки у випадку молекулярної дифузії, але і при будь-якому іншому різновиді переносу речовини.

Потік речовини у фазі II складає

$$\Pi_2 = D_2 \frac{C_x - 0}{h_2} = \beta'_2 C_x. \quad (6.95)$$

Величина загального потоку визначається співвідношенням

$$\Pi = \beta' C_0. \quad (6.96)$$

В умовах стаціонарності

$$\Pi_1 = \Pi_2 = \Pi, \quad (6.97)$$

оскільки речовина не може накопичуватися в будь-якому місці середовища.

Який зв'язок існує між величинами β'_1, β'_2 , і β' ?

З рівняння (6.97) випливає, що

$$\beta'_1 (C_0 - C_x) = \beta'_2 C_x. \quad (6.98)$$

Звідси концентрація на межі фаз

$$C_x = \frac{\beta'_1 C_0}{\beta'_1 + \beta'_2}. \quad (6.99)$$

З огляду на це, величину загального потоку Π можна відобразити рівнянням

$$\Pi = \Pi_2 = \beta'_2 C_x = \frac{\beta'_1 \beta'_2 C_0}{\beta'_1 + \beta'_2}. \quad (6.100)$$

Співставляючи попередні рівняння, бачимо, що

$$\beta' = \frac{\beta'_1 \beta'_2}{\beta'_1 + \beta'_2}, \quad (6.101)$$

або
$$1/\beta' = 1/\beta'_1 + 1/\beta'_2. \quad (6.102)$$

Величина $\frac{1}{\beta'}$ зветься опором. Таким чином, з рівняння (6.102) випливає, що в послідовних процесах загальний опір $\frac{1}{\beta'}$ дорівнює сумі частинних опорів.

Розглянемо деякі випадки, що можуть мати місце при послідовних процесах. Нехай, наприклад, опір фази **II** значно більший, ніж фази **I** (очевидно, співвідношення між провідностями буде зворотним $\beta'_2 \ll \beta'_1$, тобто це дозволяє знехтувати доданком $\frac{1}{\beta'_1}$ в рівнянні (6.99), отже, у цьому випадку $1/\beta' = 1/\beta'_2$.

Якщо провідність фази **I** $1/\beta'_1$ значно більше, ніж $1/\beta'_2$ то, зневажаючи останньою величиною, в рівнянні (6.102) бачимо, що $C_x = C_0$ тобто, що градієнт концентрації у фазі **I** відсутній. Це вказує, що швидкість процесу, що складає з послідовних стадій, які дуже сильно відрізняються своїми опорами, залежить тільки від стадії з найбільшим опором. У металургійній практиці зустрічаються випадки, коли процес лімітується дифузією речовини до поверхні, на якій вона вступає в хімічну реакцію.

Потік дифузії пропорційний, як це було показано, різниці концентрацій. Покажемо, що швидкість хімічної реакції першого порядку пропорційна різниці фактичної і рівноважної концентрацій.

Нехай у системі, де відбувається реакція $A \rightleftharpoons B$, речовини A і B мають концентрації C_A і C_B . Тоді

$$v = k_1 C_A - k_2 C_B. \quad (6.103)$$

Концентрація C_A , що відповідала би рівновазі з B (тобто при $v = 0$), визначається рівнянням

$$k_1 C_A^p = k_2 C_B. \quad (6.104)$$

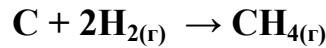
Таким чином

$$v = k_1 (C_A - C_A^p), \quad (6.105)$$

де C_A^p – рівноважна концентрація речовини A.

Якщо система далека від рівноваги, то $v = k_1 C_A$. (6.106)

Як приклад накладення дифузійного і хімічного процесу розглянемо зневуглецевання поверхневого шару сталі при її нагріванні у відновній атмосфері, наприклад у водні. Тут вуглець дифундує до поверхні металу, на якій відбувається реакція



Для малих проміжків часу можна вважати концентрацію вуглецю усередині металу сталою (C_0). Будемо вважати процес стаціонарним. Нехай на поверхні сталі встановлюється концентрація вуглецю, C_n , що залишається сталою протягом усього процесу, оскільки її збільшення внаслідок дифузії компенсується видатком у результаті хімічної реакції. Дифузійний потік до поверхні металу складає

$$\Pi = \beta'(C_0 - C_n). \quad (6.107)$$

Прийmemo для простоти, що хімічна реакція має перший порядок з константою швидкості k і що система далека від рівноваги. Тоді швидкість реакції

$$v = kC_n. \quad (6.108)$$

З умови стаціонарності випливає, що

$$\beta'(C_0 - C_n) = kC_n \quad \text{і} \quad C_n = \beta'C_0 / (\beta' + k). \quad (6.109)$$

Звідси

$$v = \frac{k\beta'}{\beta' + k} C_0. \quad (6.110)$$

Якщо позначити відношення $\frac{k\beta'}{\beta' + k}$ як $\beta'_{\text{сум}}$, то

$$v = \beta'_{\text{сум}} C_0. \quad (6.111)$$

Очевидно, між величинами сумарного опору $\beta'_{\text{сум}}$, β' і k до існує співвідношення

$$\frac{1}{\beta'_{\text{сум}}} = \frac{1}{\beta'} + \frac{1}{k}. \quad (6.112)$$

Таким чином, сумарний опір складається з дифузійного і хімічних. Припустимо спочатку, що $\beta' \ll k$. Це означає, що в рівнянні __, можна знехтувати

величиною $1/k$ в порівнянні з $1/\beta'$ і $\beta'_{\text{сум}} = \beta'$, тобто процес відбувається в дифузному режимі.

У цьому випадку, як випливає з рівняння (6.109), $C_{\text{п}}$ набагато менше ніж C_0 (прагне до нуля), тобто має місце градієнт концентрації вуглецю в металі. Якщо ж, навпаки $\beta' \gg k$, то сумарна швидкість визначається швидкістю хімічної реакції. В цьому випадку з рівняння (6.109) випливає, що $C_{\text{п}} = C_0$ і, отже, градієнт концентрації вуглецю відсутній.

Розглянемо співвідношення між сумарними частинними опорами під час процесів з паралельними стадіями. Схематично приклад такого процесу з трьома паралельними стадіями представлено на рис 6.13. Очевидно, у цьому випадку сумарний потік визначається рівнянням

$$\Pi = \beta'_1 C_0 + \beta'_2 C_0 + \beta'_3 C_0, \quad (6.113)$$

і, отже:

$$\beta'_{\text{сум}} = \beta'_1 + \beta'_2 + \beta'_3. \quad (6.114)$$

Таким чином, у процесах з паралельними стадіями загальна провідність дорівнює сумі провідностей окремих стадій.

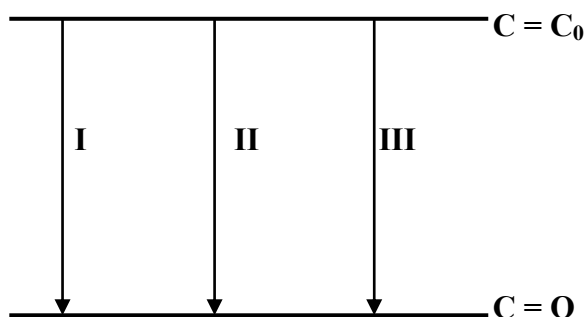


Рисунок 6.13 Схема паралельного процесу

Якщо величини $\beta'_1, \beta'_2, \beta'_3$ сильно відрізняються одна від одної, то швидкість процесу буде визначатися найбільш швидкою стадією процесу.

Зі сказаного випливає, що перша задача при вивченні кінетики складних процесів – виявлення лімітуючих стадій.

6.5.1 Зовнішня масопередача в деяких конкретних процесах

У металургійному виробництві велику роль відіграють процеси, в яких

беруть участь рідкі фази. Як приклад можуть бути наведені такі процеси: розчинення скрапу у рідкому чавуні; розчинення вапна чи руди в рідкому шлаку; розчинення і виділення газів з рідкої сталі; перехід компонентів з рідкого металу в шлак під час процесів рафінування.

Найбільш простим випадком є розчинення твердих тіл у рідинах. На підставі великого експериментального матеріалу А. Н. Щукарев у 1891 році знайшов загальний закон, що виражає швидкість цього процесу:

$$Q = k(C_n - C_0)S, \quad (6.115)$$

де Q – кількість речовини, що розчиняється в одиницю часу; S – величина поверхні розподілу тверде тіло – рідина; C_n – концентрація насиченого розчину; C_0 – концентрація речовини, що розчиняється, в даний момент часу в об'ємі розчину; k – константа швидкості.

Пізніше В. Нернстом була висунута теорія, відповідно до якої швидкість процесу на межі фаз (власно розчинення) значно перевершує швидкість дифузійного переносу речовини в об'єм розчину. Тому на межі фаз утворюється насичений розчин і сумарна швидкість процесу визначається молекулярною дифузиею через шар розчину, що прилягає до поверхні твердого тіла. В цьому шарі концентрація падає від C_n до C_0 . Концентрація в об'ємі розчину C_0 підтримується однорідною завдяки гарному перемішуванню. Співставлення рівняння (6.115) з рівнянням Фіка показує, що $k = \frac{D}{\Delta}$, де Δ – шлях дифузії. Таким чином, рівняння (6.115) може бути переписане у вигляді

$$Q = \frac{D(C_n - C_0)S}{\Delta}. \quad (6.116)$$

Нернст вважав, що в шарі, що прилягає до поверхні твердого тіла товщиною Δ , рідина відрізняється зміненими в порівнянні з усією її масою фізико-хімічними властивостями і перенос речовини через цей шар здійснюється тільки шляхом молекулярної дифузії. Ці уявлення знайшли якісне підтвердження в дослідях А. Г. Самарцева. Шляхом оптичних вимірів він знайшов, що у водних розчинах поблизу поверхні твердого тіла дійсно існує тонкий шар рі-

дини, в якому мається значна зміна концентрації. Проте теорія Нернста лише формально описує процес. Знайдені з експериментальних визначень і обчислені за рівнянням (6.116) величини Δ виявили порядок $10^{-2} - 10^{-3}$ см. Оскільки розмір молекул має порядок 10^{-8} см, то шар Δ зазначеної товщини відповідає $10^6 - 10^5$ молекулярних шарів.

Очевидно, шар рідини такої товщини не може, як це вважав В. Нернст, утримуватися в нерухомому стані на поверхні твердого тіла силами молекулярної взаємодії між твердим тілом і рідиною. Як відзначалося вище, Δ є лише величиною ефективного шляху дифузії.

Швидкість переходу компоненту з однієї рідини в іншу, що не змішується з нею (наприклад, зі сталі в шлак), часто визначається величиною конвективного перемішування в обох фазах, що виникає як результат різниці температур, виділення бульбашок газу та ін. В таких випадках розподіл швидкостей течії і концентрацій на межі двох рідин уявляється більш складним; ніж під час руху рідини відносно твердого тіла. У зв'язку з цим викладені вище міркування про прикордонний шар можуть бути використані лише для якісного розгляду кінетики реакцій у системі, що складається двох рідин.

Рафінування стали, яке полягає в переході шкідливих домішок (S, P, O) з металу в шлаковий розплав, складається, щонайменше, з трьох послідовних стадій: а) підведення реагуючих речовин з об'єму металу до його межі розподілу зі шлаком; б) хімічної реакції на межі розподілу фаз; в) відводу продуктів реакції в об'єм шлаку.

За температур сталеплавильного виробництва (порядку $1500 - 1600$ °C) константи швидкостей хімічних реакцій звичайно значно перевищують відповідні величини, що характеризують масопередачу. Тому природно припустити, що сумарна швидкість процесів рафінування визначається величиною конвективної дифузії у взаємодіючих рідких фазах. Звичайно металевий і шлаковий розплави інтенсивно перемішуються, особливо в період «кипіння», викликаного виділенням бульбашок CO, який утворюється в результаті окислення вугле-

цю, що міститься в сталі. Опір переносу речовини описується в цих випадках також за допомогою поняття ефективного шляху дифузії.

Розглянемо кінетику відносно простого процесу переходу сірки з металу в шлак. Прийmemo, що процес дифузії є стаціонарним і концентрація сірки на шляху дифузії в прикордонних шарах лінійно змінюється в залежності від відстані від поверхні розподілу. Знайдемо потоки сірки в одиницю часу Π_m з об'єму металу до поверхні розподілу і від цієї поверхні в об'єм шлаку Π_{sh} , якщо величина поверхні розподілу між фазами дорівнює S :

$$\Pi_m = D_m \frac{C'_m - C_m^*}{\Delta_m} S ; \quad (6.117)$$

$$\Pi_{sh} = D_{sh} \frac{C_m^* - C'_{sh}}{\Delta_{sh}} S , \quad (6.118)$$

де D_m і D_{sh} – коефіцієнти дифузії сірки в металі і шлаку; C'_m і C_m^* – концентрації сірки в об'ємі металу і на межі зі шлаком відповідно; C_{sh}^* і C'_{sh} – концентрації сірки в шлаку на межі з металом і в об'ємі шлаку відповідно; Δ_m і Δ_{sh} – шляхи дифузії сірки в металі і шлаку.

Вводячи коефіцієнти масопередачі $\beta'_m = \frac{D_m}{\Delta_m}$ і $\beta'_{sh} = \frac{D_{sh}}{\Delta_{sh}}$ і виражаючи потоки сірки у вигляді похідних, які показують кількість речовини, що перейшла, в одиницю часу, одержимо замість рівнянь (6.117) та (6.118)

$$\frac{dn}{d\tau} = \beta'_m (C'_m - C_m^*) S \quad (6.119)$$

$$\text{та} \quad \frac{dn}{d\tau} = \beta'_{sh} (C_m^* - C'_{sh}) S . \quad (6.120)$$

Для спільності міркувань припустимо; що хімічна стадія процесу – перетворення сірки на границі фаз (наприклад, за реакцією $S_m \rightarrow S^{2-} + 2e$) – також може бути лімітуючою і що її швидкість описується рівнянням для реакцій першого порядку. Раніше було показано, що швидкість хімічної реакції першого порядку пропорційна різниці фактичної і рівноважної концентрацій. Тому кількість сірки, яка прореагувала, пропорційна різниці між її фактичною

концентрацією в металі на межі зі шлаком C_m^* і її концентрацією в металі, що відповідає рівновазі зі шлаком C_m^p

$$\frac{dn}{d\tau} = k_x (C_m^* - C_m^p) S, \quad (6.121)$$

де k_x – константа швидкості хімічної реакції.

Величина C_m^p може бути знайдена зі справедливого для стану рівноваги співвідношення $K_D = \frac{C_{ш}^*}{C_m^p}$, де K_D коефіцієнт розподілу сірки, тобто $C_m^p = \frac{C_{ш}^*}{K_D}$

Підставляючи це в рівняння (6.121), одержимо

$$\frac{dn}{d\tau} = k_x \left(C_m^* - \frac{C_{ш}^*}{K_D} \right) S. \quad (6.122)$$

Очевидно, якщо константа k_x досить велика і хімічна реакція не лімітує розвитку процесу, то концентрація сірки на межі фаз буде відповідати рівновазі, тобто $C_m^* = \frac{C_{ш}^*}{K_D}$.

У випадку стаціонарного протікання процесу на межі фаз не відбувається накопичування сірки. Тому повинна дотримуватися рівність

$$\beta'_m (C'_m - C_m^*) S = \beta'_{ш} (C_{ш}^* - C'_{ш}) S = k_x \left(C_m^* - \frac{C_{ш}^*}{K_D} \right) S \quad (6.123)$$

Швидкість сумарного процесу повинна бути пропорційна різниці між концентрацією сірки в об'ємі сталі і концентрацією, що відповідає рівновазі з

усією масою шлаку $C_m = \frac{C'_{ш}}{K_D}$:

$$\frac{dn}{d\tau} = \beta'_m \left(C'_m - \frac{C'_{ш}}{K_D} \right) S, \quad (6.124)$$

де β' – сумарний коефіцієнт масопередачі.

Розділимо почленно рівняння (6.119), (6.120) і (6.122) відповідно на добутки $\beta'_m S$, $\beta'_{ш} S$ і $k_x S$. Крім того, розділимо обидві частини рівняння (6.120) на K_D :

$$\frac{dn}{d\tau} \cdot \frac{1}{\beta'_m S} = (C'_m - C_m^*); \quad (6.125)$$

$$\frac{dn}{d\tau} \cdot \frac{1}{\beta'_{ш} K_D S} = \frac{C_{ш}^*}{K_D} - \frac{C'_{ш}}{K_D}; \quad (6.126)$$

$$\frac{dn}{d\tau} \frac{1}{k_x K_D S} = C_m^* - \frac{C_{ш}^*}{K_D}. \quad (6.127)$$

Почленне підсумовування цих рівнянь дає

$$\frac{1}{S} \cdot \frac{dn}{d\tau} \left(\frac{1}{\beta'_m} + \frac{1}{\beta'_{ш} K_D} + \frac{1}{k_x} \right) = C'_m - \frac{C_{ш}^*}{K_D}. \quad (6.128)$$

Співставлення цього рівняння з рівнянням (6.124) приводить до важливого співвідношення:

$$\frac{1}{\beta'_m} + \frac{1}{\beta'_{ш} K_D} + \frac{1}{k_x} = \frac{1}{\beta'}. \quad (6.129)$$

Таким чином, зворотна величина сумарного коефіцієнта масопередачі, відповідно до рівняння (6.102), дорівнює сумі зворотних величин β'_m , k_x і добутку $\beta'_{ш} K_D$. За умови, що k_x набагато більше, ніж β'_m і $\beta'_{ш} K_D$, сумарна швидкість процесу визначається тільки масопередачею в металі і шлаку. У цьому випадку, дорівнюючи рівняння (6.119) і (6.120), знайдемо

$$\beta'_m S (C'_m - C_m^*) = \beta'_{ш} S (C_{ш}^* - C'_{ш}). \quad (6.130)$$

Враховуючи що $\frac{C_{ш}^*}{C_m^*} = K_D$ і виключаючи безпосередньо невизначувані величин $C_{ш}^*$ і C_m^* , одержимо після перетворень

$$\frac{dn}{d\tau} = \beta'_m \beta'_{ш} S \frac{K_D C'_m - C'_{ш}}{\beta'_m + K_D \beta'_{ш}}. \quad (6.131)$$

Оскільки шлак є більш в'язким, ніж метал, то при невеликих величинах K_D можна знехтувати добутком $K_D \beta'_{ш}$ в порівнянні з β'_m . У цьому випадку з рівняння (6.131) випливає

$$\frac{dn}{d\tau} = \beta'_{ш} S (K_D C'_m - C'_{ш}), \quad (6.132)$$

тобто швидкість процесу визначається масопередачею у шлаку. У випадку, якщо величина K_D досить велика, можуть реалізуватися умови, при яких можна знехтувати величиною β'_m в порівнянні з $K_D\beta'_m$ у рівнянні (6.131), тоді

$$\frac{dn}{d\tau} = \beta'_m S \left(C'_m - \frac{C'_{ш}}{K_D} \right), \quad (6.133)$$

тобто швидкість процесу лімітується масопередачею у металі. При великих величинах K_D можна знехтувати величиною $\frac{C'_{ш}}{K_D}$ (особливо в початковий період), і тоді з рівняння (6.133) випливає

$$\frac{dn}{d\tau} \beta'_m S C'_m. \quad (6.134)$$

У цьому випадку кінетика десульфурації, як це було показано дослідним шляхом, підкоряється рівнянню для реакцій першого порядку. Зі сказаного видно, що кінетика процесу в розглянутому випадку залежить не тільки від величин коефіцієнтів масопередачі, але і від термодинамічного фактору, обумовленого величиною коефіцієнту розподілу K_D . Наведені кінетичні рівняння для процесу десульфурації показують, що збільшення інтенсивності перемішування повинно привести до прискорення процесу. Кількісні характеристики, що дають зв'язок між швидкістю десульфурації й умовами перемішування, можуть бути отримані з використанням безрозмірних комплексів.

Слід зазначити, що з рівняння (6.124) для сумарного процесу легко знайти зміну концентрації сірки в металі в залежності від часу. Якщо масу металевої ванни позначити G_m , то, з огляду на, що $\frac{dn}{G_m} = dC'_m$, знайдемо швидкість зменшення концентрації сірки в металі

$$-\frac{dC'_m}{d\tau} = \beta' \frac{S}{G_m} \left(C'_m - \frac{C'_{ш}}{K_D} \right), \quad (6.135)$$

Звідси видно, що швидкість реакції за інших рівних умов пропорційна поверхні розподілу фаз і обернено пропорційна масі металу (або глибині металевої ванни). Задача, подібна розглянутій вище, виникає під час аналізу проце-

сів розчинення газів у рідинах. Досвідні дані про розчинення газів у рідинах вказують, що безпосередньо на межі фаз встановлюється рівновага внаслідок того, що хімічна взаємодія відбувається значно швидше, ніж процеси масопередачі.

Кількість речовини, перенесеної з однієї фази в іншу в одиницю часу через одиницю поверхні розподілу в стаціонарному режимі визначається співвідношенням

$$\left(\frac{1}{S}\right) \cdot \left(\frac{dn}{d\tau}\right) = \beta'_g (P' - P^*) = \beta'_p (C^* - C'), \quad (6.136)$$

де β'_g і β'_p – коефіцієнти масопередачі в газі і рідині; P' і P^* – парціальні тиски речовини, що розчиняється, в об'ємі газової фази і на межі з рідиною; C^* і C' – відповідно концентрації цієї речовини на поверхні рідині і в її об'ємі.

Схематично розподіл тиску і концентрації в залежності від відстані від межі розподілу фаз показані на рис. 6.14 і 6.15 для добре і погано розчинних газів.

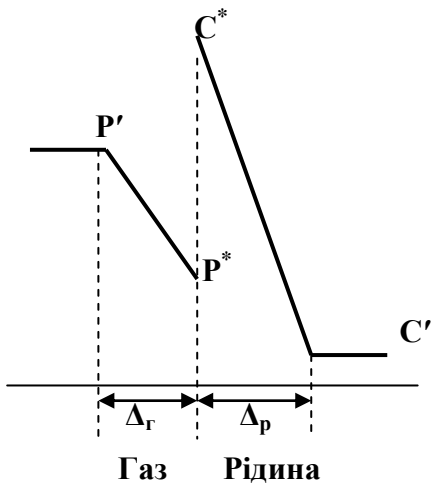


Рисунок 6.14 Розподіл тиску і концентрації у випадку добре розчинного газу

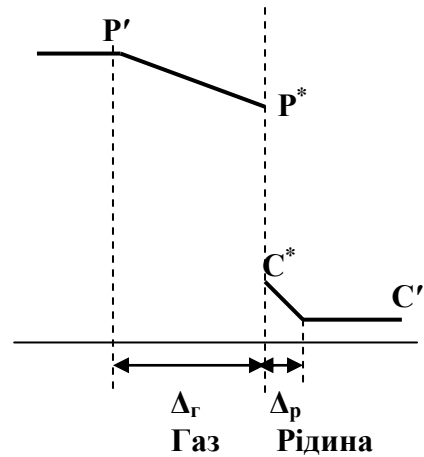


Рисунок 6.15 Розподіл тиску і концентрації у випадку погано розчинного газу

У випадку добре розчинних газів у рідкій фазі концентрація різко падає при віддаленні від поверхні розподілу. Тому речовина, що розчиняється (газ) буде швидко відводитися в об'єм рідини так, що величина P^* підтримується дуже малою. Такий випадок реалізується, наприклад, при розчиненні $HC1$ або NH_3 у воді. У подібних випадках в рівнянні

$$\left(\frac{1}{S}\right) \cdot \left(\frac{dn}{d\tau}\right) = \beta'_r (P' - P^*) \quad (6.137)$$

можна знехтувати величиною P^* у порівнянні з P' і воно буде мати вигляд

$$\left(\frac{1}{S}\right) \cdot \left(\frac{dn}{d\tau}\right) = \beta'_r P'. \quad (6.138)$$

В рідких металах розчинність газів мала. В цьому випадку концентрація в рідині мало зменшується з відстанню і відвід газу від поверхні розподілу відбувається повільно. Відповідно малим є падіння тиску речовини, що розчиняється, у газовій фазі. Внаслідок цього концентрація на поверхні рідини відповідає рівновазі з газовою фазою ($C^*_{\text{рівн}}$) при тиску P^* , що мало відрізняється від P' . Таким чином, масопередача в газовій фазі відбувається досить швидко і не лімітує швидкості процесу, і кінетичне рівняння (6.138) приймає вигляд

$$\left(\frac{1}{S}\right) \cdot \left(\frac{dn}{d\tau}\right) = \beta'_p (C^* - C'). \quad (6.139)$$

Для розчинів двохатомних газів у металах, між парціальним тиском і концентрацією існує співвідношення $C = k\sqrt{p}$.

Приймаючи це до уваги, перепишемо рівняння (6.139)

$$\left(\frac{1}{S}\right) \cdot \left(\frac{dn}{d\tau}\right) = \beta'_p k (\sqrt{P_{\text{рівн}}} - \sqrt{P'}) = \alpha (\sqrt{P_{\text{рівн}}} - \sqrt{P'}), \quad (6.140)$$

де $P_{\text{рівн}}$ – парціальний тиск, що відповідає рівноважної концентрації на поверхні рідини; P' – парціальний тиск, що відповідає рівновазі з фактичною концентрацією в об'ємі рідини.

Розділивши обидві частини рівняння (6.139) на масу рідини (металу) G_m , одержимо

$$\frac{dC'}{d\tau} = \frac{\beta'_p S}{G_m} (C_{\text{рівн}}^* - C'). \quad (6.141)$$

Таким чином, при сталих температурі і тиску для даної маси металу зміна концентрації газу в рідині в часі передається рівнянням

$$\ln \frac{C_{\text{рівн}}^*}{C_{\text{рівн}}^* - C'} = k\tau, \quad (6.142)$$

$$\text{де } k = \frac{\beta'_p S}{G_m}.$$

Подібна залежність спостерігається, наприклад, при розчиненні азоту в рідкому залізі.

6.5.2 Топохімічні реакції

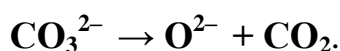
Утворення і дисоціація карбонатів, відновлення оксидів чи сульфідів є складними гетерогенними процесами, які дуже поширені в металургійному виробництві (випал вапняку, доломіту, відновлення руд). Їх особливість полягає в тому, що хімічна стадія процесу супроводжується перетворенням у твер-

дому стані, коли речовина з одною кристалічною структурою зникає і утворюється продукт з іншою структурою.

Ще Фарадей спостерігав, що кристалогідрати не втрачають воду на повітрі, поки їх поверхня не порушується нанесенням подряпини, після чого вивітрювання поширюється на весь кристал. Такі спостереження привели до висновку, що подібні реакції відбуваються на межі двох твердих фаз. Найпростішим прикладом такої реакції є термічна дисоціація карбонату кальцію:



У розглянутому випадку дисоціації CaCO_3 руйнування початкової фази зводиться до відриву іона O^{2-} від аніона CO_3^{2-} з утворенням CO_2 :



При цьому на межі фаз утворюється пересичений розчин CaO в CaCO_3 . Розпад цього розчину приводить до утворення і росту зародків CaO . Утворення таких зародків нової фази через їх велику питому поверхню пов'язано з подоланням певного енергетичного бар'єру. Цей бар'єр буде меншим, якщо виникаюча фаза характеризується параметрами кристалічної ґратки, близькими до параметрів початкової фази.

Пізніше на прикладі явища кристалізації будуть розглянуті основи кінетики процесів утворення нових фаз. Зараз же звернемо увагу тільки на ту обставину, що реакція в об'ємі старої фази (CaCO_3) повинна починатися в деяких активних центрах. Зародки можуть утворитися, наприклад, поблизу дефектів кристалічної структури.

Таким чином, у перший (індукційний) період реакції утворюються мікроскопічні зародки нової фази (реакція може йти з мізерно малою швидкістю). Утворення зародків у свою чергу викликає деформування материнської ґратки, яке сприяє виникненню нових зародків. При зростанні зародків поверхня кожного з них збільшується, що також підвищує швидкість реакції. Цей період є автокаталітичним, оскільки утворення продукту реакції, що призводить до збільшення поверхні розподілу фаз, викликає зростання швидкості. Позначимо

об'єм сфери навколо зростаючого зародка через x , а її поверхню через S . Тоді швидкість її зростання в початковий період

$$\frac{dx}{dt} = kS. \quad (6.143)$$

Оскільки $S \approx x^{2/3}$, то

$$\frac{dx}{dt} = k'x^{2/3}. \quad (6.144)$$

Якщо мається N зародків, то об'єм речовини, що прореагувала до деякого моменту часу складе $X = Nx$ і швидкість реакції відповідно до рівняння (6.144)

$$\frac{dX}{dt} = k'X^{2/3}N^{2/3}. \quad (6.145)$$

Отже, у міру зростання кількості продукту реакції збільшується швидкість реакції. С. З. Рогінський зі співробітниками дійсно знайшли, що швидкість термічної дисоціації порошку $KMnO_4$ збільшується пропорційно кількості продукту реакції (MnO_2) у ступені $2/3$. Далі, у міру злиття окремих сфер, що супроводжується зменшенням поверхні розподілу фаз, швидкість реакції знижується. Таким чином, швидкість реакції, досягши максимального значення, зменшується.

Природно, що описана схема хімічного перетворення в реальних умовах у ряді випадків є лише стадією більш складного процесу, що включає зовнішню і внутрішню дифузію, адсорбцію і десорбцію газоподібних речовин.

Практично важливим випадком топохімічних реакцій є відновлення оксидів металів газами чи вуглецем. Подібні процеси широко поширені в чорній і кольоровій металургії. Вони дуже складні і містять велике число стадій. Особливо складними є процеси відновлення оксидів заліза, що, по теорії А. А. Байкова, характеризуються певною послідовністю перетворень вищих оксидів у нижчі і потім у метал.

Протягом тривалого часу припускали, що відновлення оксидів відбувається в дві стадії. Перша стадія – дисоціація оксиду:



друга – сполучення кисню з відновником **В** (наприклад, вуглецем, СО або воднем):



Таким чином, припускали, що оксид завжди знаходиться в рівновазі з металом і киснем і роль відновника зводиться до підтримки тиску кисню у реакційній зоні нижче відповідного значення пружності дисоціації оксиду. З таких уявлень випливало, що швидкість реакції повинна залежати від величини пружності дисоціації оксиду. Ці уявлення, однак, суперечили експериментальним даним. Так, було знайдено, що при відновленні CuO і Cu_2O воднем швидкості видалення кисню з одиниці поверхні цих оксидів приблизно однакові, хоча пружність дисоціації Cu_2O в 10^7 разів менше, ніж CuO .

Було знайдено, що відновлення Ag_2O відбувається при 50°C . зі значною швидкістю при атмосферному тиску сумішшю, що складається з 50% H_2 і 50% O_2 , хоча пружність дисоціації Ag_2O складає 230 Па.

Г. І. Чуфаровим була висунута й експериментально підтверджена адсорбційно-автокаталітична теорія відновлення оксидів. За цією теорією хімічна стадія процесу починається з адсорбції газу-відновника на поверхні оксиду. Потім відбувається відрив атомів кисню від металу і перехід продукту реакції в адсорбційний шар. Ця стадія, що супроводжується кристалохімічним перетворенням ґратки оксиду в ґратку металу, є автокаталітичною і закінчується десорбцією газоподібного продукту реакції (CO_2 або H_2O).

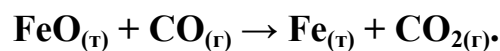
Розгляд кінетики відновлення шматочків руди (після завершення автокаталітичного періоду, яким у реальних умовах можна знехтувати) не зводиться до урахування одночасної дифузії і хімічної реакції відповідно до рівняння (ХУГП-49). При виведенні цього рівняння не враховано, що в ході реакції цілком відновлюється деякий шар матеріалу. У результаті цього зона реакції пересувається усередину шматка. Таким чином, опис швидкості обробки шматка

руди відноситься скоріше до задач динаміки, ніж кінетики. Ця задача розглядалася С. Т. Ростовцевим, Віке та ін. В момент, коли зерно частково відновлене, газ повинен дифундувати крізь шар як металу, так і руди, одночасно реагуючи з рудою хімічно. Таким чином, газ-відновник (СО) переборює два послідовних дифузійних опори. При стаціонарному протіканні процесу, як указувалося на початку цієї глави, дифузійні опори складаються. В цій главі розглянуто також випадок, в якому склалися опори зовнішньої і внутрішньої дифузії в умовах одночасного протікання хімічної реакції.

Слід, однак, врахувати, що виведене раніше рівняння для залежності концентрації газу-відновника від глибини не можна застосовувати у нашому випадку, тому що воно було одержано для шару нескінченної глибини і стаціонарного процесу. Розгляд процесу відновлення шматка руди кінцевої товщини h з урахуванням дифузії і хімічної реакції привів С. Т. Ростовцева до наступної наближеної формули для часу t , що відповідає глибині відновленого шару rh :

$$t = \frac{q_{CO}}{\Delta P} \left[\frac{1}{k} \ln \frac{1 - e^{-\sqrt{\frac{k}{D}}h}}{e^{-r\sqrt{\frac{k}{D}}} - e^{-\sqrt{\frac{k}{D}}h}} + \frac{(rh)^2}{2D} \right], \quad (6.146)$$

де q_{CO} – кількість газу, яка необхідна для відновлення 1 см^3 руди; ΔP – різниця між парціальним тиском оксиду вуглецю СО в газі, що надходить, і рівноважним тиском в реакції



Інші позначення збігаються з прийнятими раніше в цій главі.

Топохімічні реакції можуть відбуватися і без участі газової фази. До таких реакцій відносяться багато важливих процесів, що відбуваються в металах і сплавах, такі, як рекристалізація, поліморфні перетворення (зокрема мартенситні), старіння та ін.

Загальна характерна риса цих процесів – перетворення термодинамічно нестійких фаз у стійкі, причому нова фаза виникає всередині старої. Тут процеси також починаються з утворення зародків з їхнім наступним зростанням.

Після пластичної деформації металу в його об'ємі залишаються області речовини, що знаходяться в напруженому стані. Такі області чи зерна з деформованими і перекрученими кристалічними ґратками мають велику енергію в порівнянні з ненапруженими. При наступному відпалі, якщо температура досить висока, виникають зародки зерен, в яких відсутні напруги, і буде відбуватися зростання зерен цієї ненапруженої фази. Такий процес називається рекристалізацією, а температура, вище якої цей процес відбувається з помітною швидкістю, називається температурою рекристалізації.

Як встановлено, абсолютна температура рекристалізації металів складає приблизно 0,4 від абсолютної температури їхнього плавлення. Температура рекристалізації істотно залежить від ступеню попередньої деформації металу в холодному стані. Навіть дуже малі кількості домішок у металі можуть різко сповільнити процес рекристалізації. Це пояснюється в основному адсорбцією домішок. Домішки, що концентруються на поверхні деформованих зерен, збільшують їх стійкість, тобто підвищують температуру рекристалізації. При рекристалізації домішки повинні залишити поверхню зерен, і цей процес у відомих умовах може визначити сумарну швидкість.

Неточно думати, що рух атомів при рекристалізації схожий на їх рух при самодифузії. Переміщення атомів при рекристалізації відбуваються на малі відстані (в порівнянні з розмірами самих атомів) і тому не є результатом великої кількості блукань. Крім того, на відміну від самодифузії ці переміщення носять кооперативний характер, тому що в них беруть участь відразу групи атомів. Варто врахувати, що при рекристалізації переміщення атомів відбуваються під впливом поля напруг. Усі ці особливості дозволяють порівнювати атомний механізм рекристалізації як із самодифузією, так і з пластичною течією, що пов'язано з рухом дислокацій і мартенситним перетворенням. Слід зазначити, що різні фактори, що прискорюють самодифузію, знижують також температуру рекристалізації.

Наукові основи термічної обробки сталі з'ясовані ще в середині XIX сторіччя в працях Д. К Чернова, який встановив зв'язок між температурою нагрівання сталі і її станом.

Подальші дослідження показали, що при високих температурах утворюється твердий розчин вуглецю в гамма-залізі. При охолодженні цього стійких при високих температурах розчину повинно відбутися поліморфне перетворення кристалічної ґратки гамма-заліза в ґратку альфа-заліза. Однак при швидкому охолодженні (загартуванні) процес поліморфного перетворення відрізняється дуже важливою особливістю. Вона полягає в тім, що концентрація вуглецю, що малася в гамма-розчині, не змінюється, хоча, як відомо, розчинність вуглецю в альфа-залізі дуже мала. У результаті утвориться пересичений твердий розчин вуглецю в альфа-залізі (мартенсит). Утворення мартенситу, що має дуже велику твердість, складає сутність процесу загартування сталі.

Г. В. Курдюмов показав, що такі перетворення, що називаються мартенситними, характерні не тільки для сталі, але і являють собою особливий і широкий клас фазових перетворень у твердому стані. На підставі численних рентгеноструктурних досліджень, а також досліджень, виконаних різноманітними фізичними методами, Г. В. Курдюмовим була створена загальноприйнята в даний час теорія мартенситних перетворень і розкрита фізична природа мартенситу. Оскільки це перетворення являє собою фазовий перехід, то воно повинно відбуватися шляхом утворення зародків і їхнього подальшого зростання.

Як показав Г. В. Курдюмов, своєрідність процесу перетворення аустеніту (γ -Fe) у мартенсит полягає в тому, що кристали нової фази утворюються шляхом одночасного (кооперативного) зсуву атомів – основи старої фази (наприклад, γ -Fe) відносно один одного на дуже малі відстані, які не перевищують періоду кристалічної ґратки. Такий зсув атомів у деяких областях старої фази приводить до мікроскопічних змін, що виражається в утворенні кристалів нової фази, зрушених щодо сусідніх кристалів.

Внаслідок того, що при мартенситному перетворенні відбуваються погоджені переміщення атомів заліза на малі відстані, що не вимагають дифузійно-

го переносу, зародки нової фази утворюються з великою швидкістю. З цієї причини зародки мартенситу можуть виникати і при таких низьких температурах, при яких швидкості дифузії мізерно малі. Наслідком великої швидкості мартенситного перетворення є, як згадувалося вище, і те, що при загартуванні стали атоми вуглецю не встигають виділятися з твердого γ -розчину і концентрація вуглецю в альфа-залізі, що утворилося, перевищує величину розчинності, іншими словами, утвориться пересичений розчин (мартенсит), тобто фаза, нестійка стосовно α -заліза і карбїду заліза. Зростання зародків мартенситних кристалів, що представляють собою пластинки, здійснюється шляхом закономірного зсуву атомів заліза і перебудови ґратки у прилягаючій до зародку супрешеної з ним області старої фази. Характерною рисою процесу збільшення нової фази є те, що швидко зростаючий кристал мартенситу викликає напруги в навколишнім середовищі, що починають гальмувати його ріст. Таке гальмування спостерігалось Г. В. Курдюмовим зі співробітниками, наприклад, при ізотермічному розпаді аустенїту, швидкість якого визначалась шляхом магнітометричного визначення кількості мартенситу, що утворився.

Розпад пересичених твердих розчинів і зв'язані з ним процеси старіння металів і сплавів мають величезне технічне значення. Це обумовлено тим, що надлишкова тверда фаза, яка часто виділяється при розпаді розчину в дрібнодисперсному стані, зміцнює метал. Прикладом такого зміцнення є виділення Ni_3Al у жароміцних сплавах типу «німоник». У широко застосовуваному в авіації сплаві – дюралюмінії при старінні виділяються дрібні кристалики $CuAl_2$. Кінетика розпаду твердих металевих розчинів визначається в залежності від природи сплаву різними факторами. Загальною рисою таких процесів, як і в розглянутих вище випадках, є утворення і ріст зародків нової фази. Звичайно при низьких температурах швидкість процесу визначається швидкістю утворення зародків нової фази, а при високому – ростом зародків шляхом дифузії.

У ряді випадків спостерігається «інкубаційний» період, коли розпад відбувається з незмірно малою швидкістю і відбувається лише підготовка проце-

су – збирання атомів фази, що виділяється. Після такого періоду настає швидке перетворення, протягом якого виділяються дрібнодисперсні «колоїдні» утворення. Відповідно до уявлень С. Т. Конобеєвського, ці «колоїдні» кристалики, що мають підвищену поверхневу енергію, повинні бути нестійкими і протягом наступного періоду старіння укрупнюються, приймаючи рівноважні форми. Важливо підкреслити, що одержання найкращих експлуатаційних властивостей сплавів вимагає і різного ступеня старіння. Регульоване старіння при різних видах термообробки називається штучним – на відміну від природного старіння, що відбувається в умовах експлуатації матеріалів.

Іноді ефект старіння сплавів чітко позначався на зміні їх властивостей, наприклад на збільшенні твердості, незважаючи на відсутність яких-небудь фазових перетворень, що спостерігаються металографічно. Це явище було пояснено локальним підвищенням концентрації одного з компонентів сплаву в мікронах, що є як би підготовчою стадією перед виділенням нової фази.

6.6 Кінетика кристалізації

Питання кінетики кристалізації мають для металургії велике практичне значення. Так, наприклад, якість сталевих злитків і виготовленої з них продукції в значній мірі визначається характером і швидкістю кристалізації рідкої сталі. Розглянемо докладніше процес кристалізації, характерною рисою якого, як і в ряді процесів, описаних у попередньому розділі, є утворення і ріст зародків нової фази.

При зниженні температури рідини нижче точки плавлення її мольна енергія Гіббса стає більше, ніж відповідна величина для твердої фази. Внаслідок цього повинна початися самодовільна кристалізація.

Кристалізація є окремим випадком процесів фазових перетворень. Загальна теорія таких процесів була вперше розроблена В. Гіббсом і потім розвинута М. Фольмером. У СРСР вона плідно розвивалася Я. І Френкелем. Згідно з цією теорією, у звичайних умовах зародки нової фази (краплі рідини в пересиченій парі, кристалик у рідині, бульбашки пари в рідині і т.п.) стають через

велику питому поверхню стійкими тільки після досягнення ними певного критичного розміру. Поки зародок не досяг критичного розміру, його ріст супроводжується збільшенням енергії Гіббса. Такий процес можливий завдяки флуктуаціям. Збільшення вільної енергії обумовлене тим, що під час виникнення і росту зародка витрачається робота на створення поверхні розподілу між новою і старою фазами. Нехай мольна енергія Гіббса рідини G_1 , а твердої фази G_2 . Об'єм кристалічного зародка позначимо V , а його поверхня α і поверхневий натяг на границі фаз σ . Зміна енергії Гіббса при утворенні зародка складається з двох частин.

Перша частина обумовлена власно фазовим перетворенням, а друга – виникненням нової поверхні розділу:

$$\Delta G = V \frac{\rho}{M} (G_2 - G_1) + \alpha \sigma, \quad (6.147)$$

де ρ і M – густина і молярна маса речовини, що кристалізується. Якщо зародок являє собою сферу з радіусом r , то

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho}{M} (G_2 - G_1) + 4\pi r^2 \sigma. \quad (6.148)$$

При температурах вище температури плавлення ($T_{пл}$), $G_2 > G_1$ тобто величина ΔG позитивна і необмежено зростає зі збільшенням r . При зниженні температури рідини різниця ($G_2 - G_1$) зменшується і при температурах, менших $T_{пл}$, стає негативною. Завдяки цьому в переохолодженій до певної температури рідини при деякому критичному значенні $r = r_{кр}$ величина ΔG досягає максимального значення. Подальше збільшення r вже приводить до зменшення ΔG , як це видно з 6.16, де криві, що підіймаються, відносяться до температур вище $T_{пл}$. Для кристала макроскопічних розмірів, оскільки r прагне до нескінченності, величина ΔG прагне до мінус нескінченності. Радіус критичного зародка може бути знайдений з умови, що в максимумі $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$. Таким чином, з рівняння (6.138) походить

$$4\pi r_{\text{кр}}^2 \frac{\rho}{M} (G_2 - G_1) + 8\pi r_{\text{кр}} \sigma = 0, \quad (6.149)$$

звідки

$$r_{\text{кр}} = \frac{2\sigma}{G_1 - G_2} \frac{M}{\rho}. \quad (6.150)$$

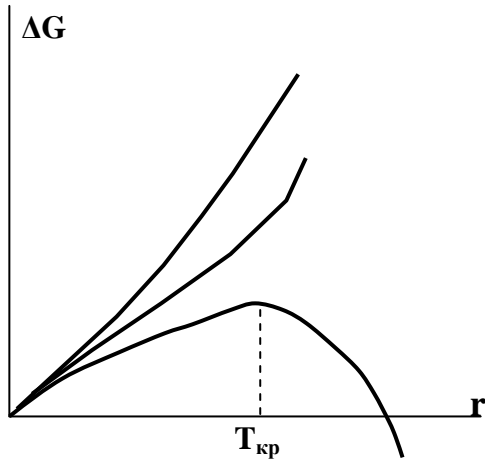


Рисунок 6.16 Залежність ΔG від радіусу зародка.

Це рівняння збігається з рівнянням, що описує рівновагу маленької краплі з пересиченою парою, тому що зародок знаходиться в термодинамічній рівновазі з середовищем. Величина $G_2 - G_1$ може бути виражена через теплоту плавлення і $T_{\text{пл}}$ за допомогою відомого термодинамічного рівняння $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. При температурі плавлення $\Delta G = G_2 - G_1 = 0$ і $\Delta S_{\text{крист}} = \frac{\Delta H_{\text{крист}}}{T_{\text{пл}}}$. Для будь-якої температури

$$\Delta G = \Delta H - T \frac{\Delta H_{\text{крист}}}{\Delta S_{\text{крист}}}. \quad (6.151)$$

Приймаючи, що при відносно невеликих переохолодженнях $\Delta H_{\text{крист}}$ не залежить від температури, знайдемо

$$G_2 - G_1 = \frac{\Delta H_{\text{крист}}}{T_{\text{пл}}} (T_{\text{пл}} - T) = \frac{\Delta H_{\text{крист}}}{T_{\text{пл}}} \Delta T. \quad (6.152)$$

Підставимо одержаний вираз в (6.150) і знайдемо, приймаючи до уваги, що $\Delta G = -(G_1 - G_2)$

$$r_{\text{кр}} = -\frac{2\sigma T_{\text{пл}} M}{\Delta H_{\text{пл}} \Delta T \rho}. \quad (6.153)$$

Цей вираз справедливий і для зародка кубічної форми. Для знаходження приросту енергії Гіббса при утворенні критичного зародка врахуємо, що і для сферичного і для кубічного кристалів (довжина ребра куба $2r$) $V = \frac{1}{3}(r\alpha)$.

Приймаючи це до уваги, перепишемо формулу (6.147):

$$\Delta G = \alpha \left[\frac{1}{3} r \frac{\rho}{M} (G_2 - G_1) + \sigma \right]. \quad (6.154)$$

Підставимо в цей вираз $r_{кр}$ з (6.153):

$$\Delta G_{кр} = \alpha_{кр} \left(\sigma - \frac{2}{3} \sigma \right) = \frac{1}{3} \alpha_{кр} \sigma. \quad (6.155)$$

Для розвитку теорії кристалізації рідин, в тому числі і рідких металів, велике значення мали експериментальні дослідження В. І. Данилова і його співробітників. По В. І. Данилову, що розвивав уявлення В. Гіббса і Я. І. Френкеля, основи кінетики кристалізації зводяться до подальшого. Концентрація зародків (C_3) визначається співвідношенням

$$C_3 = B e^{-\frac{A_{кр}}{RT}}, \quad (6.156)$$

де B – стала; $A_{кр}$ – робота утворення зародка, що виражається співвідношенням (6.155). Щоб зв'язати число виникаючих в одиницю часу зародків з їхньою концентрацією й імовірністю утворення, розглянемо стан, що встановиться, якщо швидкість виникнення зародків ν (швидкість зародження центрів кристалізації) (ш. з. ц. к.) дорівнює швидкості їхнього розпаду ($\nu_{розп}$) тобто $\nu = \nu_{розп}$.

Число зародків, що розпадаються в одиницю часу, повинно бути пропорційно їхній концентрації і швидкості транспорту молекул від зародка до рідини u , тому

$$\nu = M u e^{-\frac{A_{кр}}{RT}}, \quad (6.157)$$

де M – стала.

Оскільки транспорт є активаційним процесом, то

$$u = k e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (6.158)$$

де E – енергія активації процесу транспорту; k – стала.

Підставляючи (6.158) в (6.157), одержимо

$$v = k e^{-\frac{E}{RT}} e^{-\frac{A_{кр}}{RT}}. \quad (6.159)$$

Таким чином, вираз для швидкості зародження центрів кристалізації містить два експонентних множники: один з них характеризує імовірність утворення зародка нової фази, а другий – швидкість молекулярного обміну між зародком і фазою.

Як випливає з (6.155), робота утворення критичного зародку дорівнює однієї третині енергії Гіббса його поверхні. З урахуванням рівняння (6.154) для кубічного зародка знайдемо

$$A_{кр} = 32 \left(\frac{M}{\rho} \right)^2 \sigma^3 \frac{T_{пл}^2}{\Delta H_{пл}^2} \cdot \frac{1}{(\Delta T)^2}. \quad (6.160)$$

Видно, що $A_{кр}$ зменшується обернено пропорційно квадрату переохолодження. Підставляючи це значення $A_{кр}$ в формулу (6.159), знайдемо

$$v = k e^{-\frac{E}{RT}} \cdot e^{-\frac{B\sigma^3}{T(\Delta T)^2}}, \quad (6.161)$$

$$\text{де } B = 32 \left(\frac{M}{\rho} \right)^2 \frac{T_{пл}^2}{\Delta H_{пл}^2} \cdot \frac{1}{R}. \quad (6.162)$$

На рис. (6.17) схематично показана залежність величин $e^{-\frac{E}{RT}}$ та $k e^{-\frac{B\sigma^3}{T(\Delta T)^2}}$ від величини переохолодження ΔT , а також добуток цих величин v

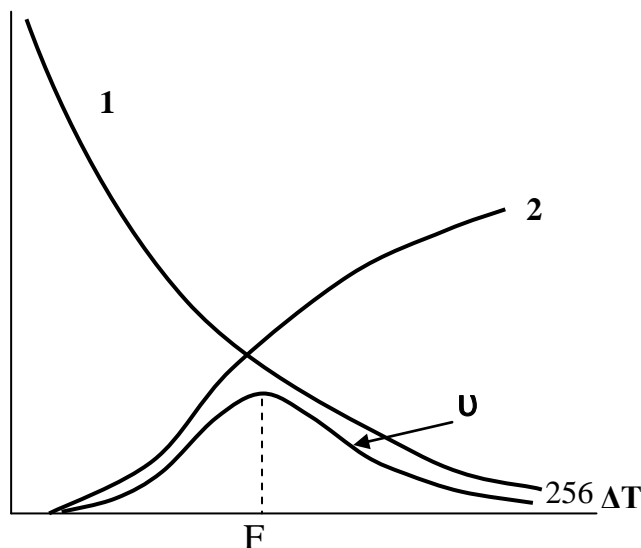


Рисунок 6.17 Залежність величин, що визначають швидкість кристалізації від переохолодження :

$$1 - e^{-\frac{E}{RT}}, 2 - k e^{-\frac{B\sigma^3}{T(\Delta T)^2}}.$$

Зростання швидкості в області малих переохолоджень обумовлено збільшенням другого експонентного множника $e^{-\frac{V\sigma^3}{T(\Delta T)^2}}$ при зниженні температури. Цей множник являє собою імовірність утворення центрів кристалізації, що збільшується в міру росту переохолодження. Подальше збільшення переохолодження (більше F , див. рис.6.17), однак, приводить не до зростання швидкості, а до її падіння. Це пояснюється зменшенням рухливості часток при зниженні температури що відображає зміну величини першого експонентного множника $e^{-\frac{E}{RT}}$.

Слід зазначити, що для речовин, будова яких значною мірою обумовлено спрямованими під певним кутом у просторі гомеополлярними зв'язками, енергії активації E є великими (дифузійна рухливість молекул мала) і тому відносно легко досягається така температура, при якій практично неможлива кристалізація. У цьому випадку рідина переходить у склоподібний стан.

В рідких металах атоми мають велику рухливість, а енергія активації E мала в порівнянні з $A_{кр}$. Цим пояснюється те, що метали важко переохолоджуються і не переходять у склоподібний стан. У зв'язку з цим при кристалізації металів спостерігається лише частина кривої залежності U від ΔT .

Ми розглянули швидкість зародження центрів кристалізації. Процес кристалізації містить у собі і зростання цих центрів. Зростання зародків не може здійснюватися шляхом приєднання до їхніх граней окремих атомів, тому що через мале координаційне число енергія взаємодії такого атома з кристалічною ґраткою мала.

Зростання кристала відбувається внаслідок того, що на гранях зародка утворюються двомірні кристалічні зародки, що розростаються по всій грані,

створюючи новий шар. Міркування, подібні тим, що використовувались при виведенні (6.161), приводять до рівняння для лінійної швидкості кристалізації:

$$v_{\text{л}} = C e^{-\frac{L}{RT}} e^{-\frac{D\chi^2}{T\Delta T}} \quad (6.163)$$

де L – енергія активації; C и D – деякі сталі; χ – міжфазний натяг на межі двомірного зародку.

Рівняння (6.163) дає залежність лінійної швидкості кристалізації від переохолодження, аналогічну тій, що описується рівнянням (6.161).

Однак прискорююча дія переохолодження під час зародження кристалів діє сильніше, ніж при їхньому зростанні. Це виявляється в тім, що величина ΔT входить у рівняння (6.161) у квадраті, а в рівняння (6.163) у першому ступені. Тому, як це показано на схематичному графіку (див. рис 6.18), максимум швидкості зародження центрів кристалізації зсунутий у порівнянні з лінійною швидкістю кристалізації вбік більших переохолоджень.

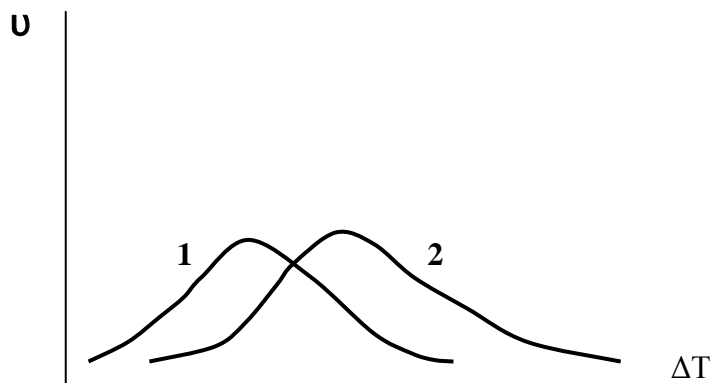


Рисунок 6.18 Залежність лінійної швидкості кристалізації (1) та швидкості зародження центрів кристалізації (2) від переохолодження

Здатність рідини до переохолодження залежить від того, наскільки розсунуті ці максимуми. Якщо область ΔT , у якій обидва процеси протікають з достатніми швидкостями відсутня, рідина не може закристалізуватися.

Описана теорія дозволила В. І. Данілову пояснити ряд важливих особливостей кінетики кристалізації, зокрема вплив нерозчинних і розчинних домішок, які присутні у рідинах. Якщо робота утворення центра кристалізації на частці нерозчинної домішки менше, ніж в об'ємі переохолодженої рідини, то кристалізація буде відбуватися на таких частках при менших переохолодженнях, ніж у чистій рідині. В.І. Данілов знайшов, що домішки, що знаходяться в рідині в дрібнодисперсному стані, впливають на швидкість зародження центрів кристалізації. Якщо ретельно очистити рідину від таких домішок, наприклад пропустивши її через скляні фільтри з діаметром біля 1μ , то зона переохолодження значно розширюється. Деякі рідини після очищення від зважених домішок зовсім втрачають здатність до кристалізації і при великих переохолодженнях переходять у тверде склоподібний стан (наприклад, салол). Реально швидкість кристалізації визначається не самодовільним виникнення центрів внаслідок флуктуацій, а їхнім утворенням на часточках домішок. При цьому центри кристалізації в першу чергу виникають на таких сторонніх домішках, які мають найбільшу структурну подібність із зародками речовини, що кристалізується. Природно що, поряд з утворенням зародків на домішках відбувається їхнє мимовільне виникнення в об'ємі рідини. Такий механізм кристалізації в чистому вигляді вдалося експериментально спостерігати на рідинах, з яких були практично цілком вилучені нерозчинні домішки. Вивчення

самодовільної кристалізації на органічних речовинах і легкоплавких металах дало можливість експериментально перевірити теорію кристалізації і знайти ряд констант (поверхневий натяг, енергія активації), що характеризують кінетику кристалізації ряду речовин.

Відомо що, невеликі кількості розчинних домішок (поверхово активні речовини) можуть значно зменшувати поверхневий натяг рідин. Подібний вплив здійснювати малі домішки і на величину міжфазного натягу на межі кристал – рідина. З рівняння(6.161) випливає, що це повинно збільшувати швидкість зародження центрів кристалізації.

Дійсно, експериментальні дослідження показали, що введення таких малих розчинних домішок різко зменшує зону переохолодження. Наприклад, при роботі з чистою ртуттю було досягнуте переохолодження на 18 – 21°C, а при введенні в неї 0,05 мольних % калію ця величина зменшилася до 7 – 9°C. Разом з тим було знайдено, що малі кількості калію знижують поверхневий натяг між кристалами ртуті і рідкою ртуттю.

Введення розчинних домішок у рідину може привести і до зворотного ефекту, тобто до збільшення переохолодження. Такий вплив обумовлений тим, що домішка концентрується на поверхні виниклого центру кристалізації внаслідок або адсорбції або внаслідок нерозчинності в твердій фазі і тим самим сповільнює обмін молекулами між зародком і переохолодженою рідиною.

Таким чином, незначні кількості розчинних домішок можуть істотно вплинути на кінетику кристалізації. Це відкриває можливість свідомо змінювати властивості твердого тіла, що утворюється при кристалізації, (величину зерен). Введення малих розчинних домішок дозволяє зменшити величину переохолодження, внаслідок чого кристали зростають не тільки на готових поверхнях, але і зароджуються в об'ємі рідини. Такі розчинні домішки, за допомогою яких можливе регулювання кінетики кристалізації, називаються модифікаторами. Прикладом застосування модифікаторів може бути додавання малих кількостей лужних металів до силуміну, внаслідок чого утворюються кристали округлої форми, а не пластинчасті.

Фізичні уявлення про кінетику кристалізації привели В. І. Данілова також до думки про використання ультразвукових коливань для впливу на процес кристалізації. Було показано, що ультразвукова хвиля на межі між фазами робить неоднорідну деформацію і, диспергуючи зростаючі кристали, переміщає часточки, що утворилися при цьому, вглиб рідини. Такий вплив прискорює процес кристалізації.

Необхідно відзначити, що в реальних умовах сталеплавильного виробництва швидкість кристалізації злитків визначається головним чином умовами тепловідводу, що у свою чергу залежать від ряду таких факторів, як товщина стінок форми, її розміри, матеріал та ін.

Разом з тим структура злитків повинна визначатися фізичними факторами, вплив яких описує викладена вище теорія кристалізації. За теорією В. І. Данілова кристалізація сталі відбувається таким чином. Внаслідок швидкого відведення тепла через стінки форми прилягаючі до них шари рідкої сталі швидко переохолоджуються. Природно, що в цих шарах виникає велике число зародків як на частках нерозчинних домішок, так і внаслідок флуктуацій.

Завдяки великому числу зародків, що конкурують один з одним під час свого зростання, кристали, що утворюються, не можуть досягти значних розмірів і в зовнішніх частинах зливка утворюється зона дрібних рівноосних кристалів. Внаслідок швидкої кристалізації сталі в цих шарах звільнюється значна кількість теплоти (теплота плавлення). Ця теплота, а також теплота, яка принесена потоками сталі з внутрішніх, більш гарячих зон, приводять до деякого підвищення температури на фронті кристалізації. При цьому трохи знижується переохолодження і внаслідок зменшення швидкості зародження центрів кристалізації відбувається зростання раніше виниклих кристалів на внутрішній межі «скоринки», що утворилася на стінках форми. Таке зростання кристалів призводить до виникнення зони стовпчастих кристалів.

Нарешті, в міру застигання всієї маси металу в центральних частинах форми досягаються такі величини переохолодження, при яких швидкість зарод-

дження центрів кристалізації досить велика, внаслідок чого знову виникає зона рівноосних кристалів.

6.7 Каталіз

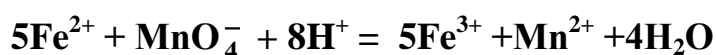
6.7.1 Загальні положення і закономірності каталізу

Каталізом називають явище зміни швидкості реакції в присутності речовин-каталізаторів.

Реакції, які відбуваються за участю каталізаторів, називають каталітичними.

Каталізатор – це речовина, яка, взаємодіючи з молекулами реагуючих речовин, збільшує швидкість хімічної реакції і виділяється на наступних стадіях у хімічно незмінному вигляді.

Якщо каталізатором є один із продуктів реакції, то реакцію називають автокаталітичною, а саме явище – автокаталізом. Наприклад, в реакції окислення Fe^{2+} за допомогою MnO_4^- :



іони Mn^{2+} , що утворюються, каталізують реакцію.

Каталітичні реакції надзвичайно поширені в природі. Каталітичні процеси широко використовують у промисловості. Виробництво азотної і сарнової кислот, аміаку, виробництво синтетичного каучуку і т.д. неможливі без каталізаторів. Каталізаторами можуть бути атоми, молекули, іони.

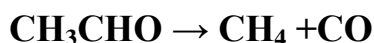
Нижче наведені закономірності каталізу.

1. Каталізатор активно, за рахунок хімічних зв'язків (ковалентних, водневих) чи електростатичної взаємодії, бере участь в елементарному акті реакції. Він утворює або проміжну сполуку з одним з учасників реакції (багатостадійний процес), або активований комплекс з усіма реагуючими речовинами (одностадійний процес). Після кожного хімічного акту він регенерується і може вступати у взаємодію з новими молекулами реагуючих речовин.

2. Участь каталізатора в реакції не відбивається на її стехіометричному рівнянні. Однак у першому наближенні швидкість реакції прямо пропорційна кількості каталізатору.

3. Каталізатор має вибірковість (специфічність) дії, тобто він може змінювати швидкість однієї реакції і не впливати на швидкість іншої. Це можна пояснити тим, що для виникнення хімічного зв'язку потрібно відповідність молекулярних орбіталей реагуючих речовин і каталізатора по енергії і симетрії.

4. Дія каталізатора зводиться до зниження енергії активації і зміні стеричного фактора. Оскільки енергія активації входить у рівняння, що визначає швидкість реакції (6.84), у якості показника ступеня, то невелика зміна енергії активації приводить до значного збільшення швидкості реакції (на кілька порядків). Наприклад, термічний розклад ацетальдегіду



каталізується парами йоду, що викликає зниження енергії активації на ~ 55 кДж/моль. Це зниження викликає збільшення константи швидкості приблизно в 10000 разів.

5. Каталізатор не впливає на положення термодинамічної рівноваги, тобто на значення константи рівноваги, яка дорівнює відношенню констант швидкостей прямої і зворотної реакцій:

$$K_C = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{зв}}} \quad (3.38)$$

Він в однаковій мірі змінює константи швидкості прямої і зворотної реакцій і тільки прискорює настання рівноваги.

6. При додаванні деяких речовин, названих промоторами, активність каталізатора зростає; додавання ж інгібіторів зменшує швидкість реакції (роль їх зводиться або до зміни енергії окремих зв'язків у молекулах реагуючих речовин, що ввійшли разом з ними в активний комплекс, або до обриву реакційного ланцюга в ланцюгових реакціях).

Розрізняють каталізи гомогенний і гетерогенний.

6.7.2 Гомогенний каталіз

Гомогенним називають такий каталіз, коли каталізатор і всі реагуючі речовини складають одну загальну фазу.

Головним положенням теорії гомогенного каталізу є уявлення про те, що в ході реакції утворюються нестійкі проміжні сполуки каталізатора з реагуючими речовинами, що потім розпадаються з регенерацією каталізатора за схемою



Швидкість цієї реакції $v = k C_A C_B C_K$ пропорційна концентрації каталізатора. Константа швидкості k виражається рівнянням (6.91).

Дана каталітична реакція може відбуватися в дві стадії:



При цьому можуть бути два випадки. У першому випадку швидкість розпаду комплексу на каталізатор і вихідний продукт значно більше швидкості другої стадії, у якій утвориться кінцевий продукт. Тому концентрація комплексів, які зветься при такому типі каталізу комплексами Арреніуса, мала. В другому випадку швидкість розпаду комплексу порівнянна зі швидкістю другої стадії. Концентрація проміжного комплексу значна і стаціонарна. Комплекси такого типу називають комплексами Вант-Гоффа.

Другий випадок, як більш типовий, розглянемо більш докладно.

Оскільки проміжна сполука АК знаходиться в рівновазі з вихідними речовинами, то швидкості прямої (v_1) і зворотної (v_2) реакцій (а) повинні бути однаковими. Виразивши швидкості v_1 і v_2 відповідно до (6.14) і (6.25), одержимо

$$k_1 C_A (C_K - C_{AK}) = k_2 C_{AK}, \quad (6.164)$$

де $C_K - C_{AK}$ – концентрація каталізатора, що не вступив у реакцію; C_A та C_{AK} – рівноважні концентрації речовини А і проміжної сполуки відповідно.

З (6.164) знайдемо концентрацію проміжної сполуки:

$$C_{AK} = \frac{k_1 C_A C_K}{k_2 + k_1 C_A} . \quad (6.165)$$

Сумарна швидкість усього процесу (v) визначається швидкістю найповільної стадії, у даному випадку другої. Тоді.

$$v = k_3 C_{AK} C_B . \quad (6.166)$$

Підставивши в (6.166) концентрацію проміжної сполуки з (6.165), одержимо

$$v = \frac{k_1 k_3 C_A C_B C_K}{k_2 + k_1 C_A} \quad (6.167)$$

Рівняння (6.167) вказує на існування двох граничних випадків:

1) якщо $k_1 C_A \ll k_2$, то

$$v = \frac{k_1 k_3}{k_2} C_A C_B C_K ; \quad (6.168)$$

2) якщо $k_1 C_A \gg k_2$, то

$$v = k_3 C_B C_K . \quad (6.69)$$

В обох випадках швидкість реакції пропорційна концентрації каталізатора. Сумарний порядок реакції по вихідних речовинах різний і буде дорівнює двом або одиниці. Поза зазначеними граничними випадками порядок реакції є дробним ($1 < n < 2$).

До гомогенного каталізу відносяться багато реакцій кислотно-основної взаємодії, реакції комплексоутворення і окислювання-відновлення, численні реакції гідрування, та інші.

6.7.3 Гетерогенний каталіз

До гетерогенного відносяться каталітичні процеси, що протікають на границі розподілу фаз. Гетерогенний каталіз має більше застосування в промисловості, ніж гомогенний каталіз. Це пояснюється тим, що гетерогенні каталізатори практично більш зручні: їх легше відокремлювати від газової чи рідкої фази в безупинно діючих реакторах.

Як гетерогенні каталізатори використовують перехідні метали, метали першої групи, фосфорну кислоту, нанесену на носій, і ін.

Активність гетерогенного каталізатора залежить від площі поверхні розподілу фаз. Важливою характеристикою каталізатора є його питома поверхня. Питоною поверхнею каталізатора називають площу поверхні розподілу фаз, віднесену до одиниці маси або об'єму каталізатора:

$$S_{\text{пит}} = S/m \quad (6.170)$$

де S – поверхня каталізатора, м^2 ; m — маса каталізатора, г.

Каталітичну активність гетерогенного каталізатора характеризують константи швидкості реакції, віднесені до одного квадратного метра поверхні розподілу фаз реагентів і каталізатора, або швидкість реакції при визначених концентраціях реагуючих речовин, віднесену до одиниці площі поверхні.

Гетерогенний каталіз має специфічні особливості: 1) каталізатор являє собою сукупність великої кількості молекул і атомів, що утворюють окрему тверду фазу; 2) з великої кількості атомів і молекул тільки невелика частина розташована на поверхні і може взаємодіяти з молекулами реагуючих речовин; 3) молекули і атоми, що приймають участь в елементарному каталітичному акті, зосереджені на поверхні каталізатора в дуже малому об'ємі в порівнянні з загальним об'ємом рідкої фази. Тому в гетерогенному каталізі важливу роль відіграють процеси масопереносу – підведення реагентів до поверхні каталізатору і відведення продуктів реакції від неї.

У зв'язку з зазначеними особливостями гетерогенного каталізу можна виділити чотири основні стадії цього процесу: 1) дифузія початкових речовин до поверхні каталізатору; 2) адсорбція вихідних речовин на активних центрах за рахунок хімічних і електростатичних сил; 3) взаємодія адсорбованих речовин з утворенням продуктів реакції; 4) десорбція продуктів з поверхні і дифузія в глибину фази.

Процеси масопереносу речовини підкоряються законам дифузії. Адсорбційні і десорбційні процеси мають свої закономірності, що описані нижче (див. розділ. 7).

Адсорбцією називають процес самодовільної зміни концентрації речовини на границі розподілу фаз. Речовину, на поверхні якої відбувається процес адсорбції, називають адсорбентом. Речовину, що адсорбується, називають адсорбтивом. В гетерогенному каталізі адсорбентом є каталізатор, а адсорбтивом – молекула реагуючої речовини (субстрату). Адсорбція субстрату на каталізаторі може здійснюватися за рахунок сил міжмолекулярні взаємодії, що виникають між молекулами (атомами) каталізатора, які знаходяться на поверхні, і молекулами субстрату (фізична адсорбція). Між молекулами (атомами) каталізатора і молекулами реагуючої речовини може протікати хімічна взаємодія (хімічна адсорбція або хемосорбція).

Процес адсорбції субстрату на каталізаторі супроводжується зменшенням енергії Гіббса. У результаті адсорбції зростає упорядкованість системи і енергія зменшується, що пов'язано з виділенням енергії і зменшенням енергії активації. Якщо має місце хемосорбція, то специфічність каталізу збільшується. В результаті хемосорбції молекули переходять в активований збуджений стан і іноді розпадаються на атоми або радикали, сорбовані поверхнею.

Для опису кінетики гетерогенно-каталітичних процесів застосовні основні положення і закони хімічної кінетики, а також метод перехідного стану, однак маються певні труднощі. Вони полягають у невизначеності термодинамічних функцій стану речовин, що розташовані на поверхні твердої фази. Речовини в розчині й в адсорбованому стані на твердій поверхні мають різні значення активності, енергії Гіббса, ентропії і т.п.

Швидкість гетерогенно-каталітичних процесів залежить від температури, якщо протікає хемосорбція, і практично не залежить від температури, якщо має місце фізична адсорбція. Швидкість процесу можна збільшити підвищенням каталітичної активності каталізатора шляхом: а) збільшення питомої поверхні каталізатора, тобто дроблення каталізатора чи нанесення його на хімічно інертну підкладку з високорозвиненою поверхнею, називану трегером; б) додавання до каталізатора речовин, названих промоторами, що не мають каталітичну активність, але змінюють структуру каталізатора і підвищують його активність; в) зміни фізичного стану каталізатора, тобто шляхом застосування, наприклад, кристалічних, а не порошкоподібних малоакти-

вних каталізаторів; г) одержанням каталізатора в нерівноважних умовах, коли він знаходиться в нестійкій, більш активній формі. Активність гетерогенного каталізатору різко зменшується при отруєнні його отрутами. Наприклад, платина легко отрується сполуками сірки, миш'яку, фосфору. Для отруєння каталізатора потрібно незначна кількість отрут. Різко знижуючи каталітичну активність, отрути мало змінюють при цьому адсорбційне насичення каталізатора. Цей факт говорить про те, що поверхня каталізатора неоднорідна. Вона складається із сукупності адсорбційних центрів і тільки деякі з них є каталітично активними. Отруєння каталізаторів обумовлене блокуванням каталітично активних центрів за рахунок утворення зв'язку між молекулами отрути і поверхнею каталізатора.

6.7.4 Теорії гетерогенного каталізу

Головним предметом теорії гетерогенного каталізу є з'ясування залежності каталітичної дії від особливостей структури поверхні каталізатора, від моделі активного центру.

В основі теорії гетерогенного каталізу лежить уявлення, що реакція відбувається через утворення проміжних сполук і наступне їх руйнування з виділенням продуктів реакції.

Коли було встановлене значення адсорбційних явищ у гетерогенному каталізі, виникло припущення, що каталітична активність обумовлюється підвищенням концентрації реагуючих речовин на поверхні розподілу фаз. Більш глибоке вивчення цього явища показало, що в каталітичній дії основну роль відіграє адсорбція реагуючих речовин на найбільш активних центрах поверхні. При цьому визначену роль мають хімічні взаємодії, що супроводжуються зміною властивостей адсорбованих молекул. Що стосується природи активних центрів, то вона вивчалася багатьма дослідниками. У підсумку було висунуто кілька теорій. Основними з них є мультиплетна теорія, теорія активних ансамблів і електронна теорія.

Мультиплетна теорія (А. А. Баландін, 1917). Відповідно до цієї теорії, активними центрами на поверхні каталізатора є мультиплети, що складаються з кількох силових центрів ділянки кристалічних ґраток каталізатора, що мають

правильну конфігурацію. Адсорбція реагуючих молекул відбувається одночасно по декількох силових центрах відповідно до принципів геометричної і енергетичної відповідності. Сутність геометричної відповідності полягає в тому, що розташування силових центрів у мультиплеті повинно відповідати розташуванню атомів у молекулі. Багатоцентрова адсорбція приводить до деформації молекул, до ослаблення і розриву відповідних зв'язків і утворення нових зв'язків в продуктах реакцій. Наприклад, під час дегідрування етанолу



до одного центру притягаються водневі атоми, до іншого центру – атом кисню і атом вуглецю. У результаті відбувається розрив зв'язків С–Н і О–Н і утворення зв'язків Н–Н і С–О. Відповідно до принципу енергетичної відповідності, оптимальний склад каталізатору відповідає умові рівності енергії утворення і руйнування мультиплетного комплексу. Занадто слабкі і занадто сильні взаємодії реагуючих речовин з каталізатором небажані.

Мультиплетна теорія має обмежене застосування, тому що для вирішення практичних задач необхідно знати енергії зв'язку окремих атомів з каталізаторами, а вони невідомі.

Теорія активних ансамблів (Н. І. Кобозев, 1939). Відповідно до цієї теорії каталітичний процес відбувається на групі атомів, названих активним ансамблем. На відміну від мультиплетної теорії атоми активного ансамблю не є елементами кристалічної ґратки каталізатору і можуть вільно мігрувати в межах певної зони поверхні каталізатору, які зветься блоками міграції. Блоки міграції обмежені потенційними бар'єрами, що виникають за рахунок мікроскопічних тріщин, наявності домішок, неоднорідності твердої поверхні. Вибірковість каталізу пояснюється міграцією атомів і зміною геометричних параметрів ансамблю.

Недоліком теорії активних ансамблів є те, що вона не враховує природу каталізаторів і реагуючих речовин.

Електронна теорія каталізу (С.З. Рогінський, Ф. Ф. Волькенштейн, 1940). В основі теорії лежить уявлення про те, що каталізатор має вільні або сла-

боз'язані електрони. Такими електронами забезпечуються вільні валентності на поверхні каталізатора, за рахунок яких адсорбуються молекули реагуючих речовин з утворенням вільних атомів і радикалів. При взаємодії вільних атомів і радикалів утворюються продукти реакції. Наприклад, безпосереднє здійснення реакції $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ утруднено через насиченість зв'язків реагуючих речовин. На платиновому каталізаторі вільні електрони переходять до молекули кисню, утворюються іони кисню (O^-). На позитивно зарядженій платині адсорбується молекула водню, віддаючи їй електрони і перетворюючись в позитивно заряджені іони (2H^+). Іони H^+ і O^- , взаємодіючи між собою, утворюють воду. Електронною теорією легко пояснюється високі каталітичні властивості перехідних металів, які мають незавершену d-оболонку.

7 ФІЗИЧНА ХІМІЯ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ

7.1 Сорбція. Адсорбція

Поверхневі шари речовин відрізняються своїми властивостями від властивостей внутрішніх шарів. На поверхні розподілу фаз енергія молекул відрізняється від енергії молекул, які розташовані всередині фази. Це призводить до специфічного поглинання компонентів однієї фази іншою. Процеси поглинання газів або розчинених речовин твердими матеріалами або рідинами можуть відбуватися по різних механізмах і носять загальну назву сорбції. Речовини – поглиначі називають сорбентами; речовини, що поглинаються (гази або розчинені речовини) – сорбатами або сорбтирами. Важливішою характеристикою сорбційного процесу є графічна залежність кількості сорбованої речовини (позначається як m , A або Γ) від рівноважної концентрації або тиску в ізотермічних умовах, яка має назву ізотерма сорбції. На малюнку 7.2 приведені приклади таких кривих.

Поверхневі процеси відіграють значну роль у промисловості. Можна позначити кілька напрямків практичного застосування сорбційних явищ:

- поглинання шкідливих домішок; типовий приклад – протигаз, в якому в якості сорбенту застосовують активоване вугілля;
- рекуперация – видобування цінних речовин з відходів виробництва з метою їх використання та повернення до виробничого циклу;
- розділення сумішей; типовий приклад – хроматографічні методи аналізу. Ці методи дозволяють швидко і ефективно аналізувати суміші, які складаються з десятків компонентів;
- флотаційне збагачування руд теж базується на поверхневих процесах змочування;
- перехід речовин з однієї фази до іншої (наприклад з металу до шлаку) як найважливішу включає стадію перетину поверхні розподілу фаз, цей процес описується не лише як дифузія, але і як сорбційне явище;

- безпосередньо з поверхневими явищами пов'язаний гетерогенний каталіз;
- дуже малі кількості домішок, адсорбовані на поверхні металевих зерен, можуть суттєво змінювати властивості сплавів – так соті або тисячні долі проценту олова дуже знижують міцність жароміцних сплавів при високих температурах.

Розрізняють чотири основних сорбційні процеси: абсорбцію, адсорбцію, капілярну конденсацію, хемосорбцію.

Абсорбцією називають поглинання газу або пари всім об'ємом твердої речовини або рідини. Цей процес полягає в проникненні молекул газу в масу сорбенту і закінчується утворенням твердого або рідкого розчину. Поширення молекул газу у твердій або рідкій фазі відбувається головним чином шляхом дифузії. Оскільки в твердих речовинах швидкість дифузії дуже мала, то абсорбція в них відбувається повільно і для встановлення рівноваги потрібен значний час. Підвищення температури прискорює хід абсорбції. Прикладом абсорбції є поглинання газів і пари різними матеріалами (наприклад, поглинання водню палладієм, абсорбція аміаку водою).

Адсорбцією називають самодовільне концентрування на твердій або рідкій поверхні розподілу фаз речовини з меншим поверхневим натягом. Речовина, яка адсорбується, зветься адсорбатом або адсорбтивом, речовина що адсорбує, має назву адсорбенту. Адсорбція є чисто поверхневим процесом, він полягає у взаємодії молекул або іонів адсорбату (газу або розчиненої речовини) із поверхнею адсорбенту за рахунок сил Ван-дер-Ваальса, водневих зв'язків, електростатичних сил. Головною рушійною силою адсорбції є зменшення енергії Гіббса (або іншої характеристичної функції) поверхневого шару речовини. Швидкість такого процесу є великою, і адсорбція відбувається миттєво, якщо поверхня адсорбенту легкодоступна для молекул адсорбату. У пористих адсорбентах адсорбція відбувається повільніше і з тим меншою швидкістю, чим тонше пори адсорбенту. Для фізичної адсорбції характерні такі ознаки, як велика швидкість, оборотність, зменшення кількості поглиненого адсорбату з підвищенням температури.

Капілярна конденсація являє собою процес скраплення пари в порах твердого сорбенту. Пара може конденсуватися лише при температурі нижче критичної. Якщо рідина, що утворюється, добре змочує стінки капілярів, тобто поверхню сорбенту, то в капілярах утворюються увігнуті меніски в результаті злиття рідких адсорбційних шарів, що виникають на стінках капілярів (малюнок 7.1). Коли пара над меніском досягає насичення, починається конденсація і пори адсорбенту заповнюються рідиною.

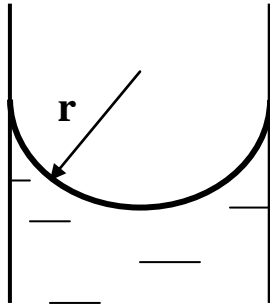


Рисунок 7.1. Пояснення зниження тиску насиченої пари над увігнутих меніском

Особливістю конденсації пари у капілярах є те, що над увігнутих меніском тиск насиченої пари знижено в порівнянні з тиском насиченої пари над плоскою поверхнею при той самій температурі. Це відоме з фізики явище призводить до того, що в капілярах пара починає конденсуватися при більш низькому його тиску, коли над плоскою поверхнею конденсація ще не відбувається.

Зв'язок між кривизною увігнутого меніска і тиском насиченої пари виражається рівнянням У. Кельвіна (Томсона)

$$r = \frac{2\sigma V_M}{RT \ln(P_s / P)} \quad (7.1)$$

де r – середній радіус кривизни меніска; σ – поверхневий натяг рідини; V_M – молярний об'єм рідини; R – газова стала; T – температура; P_s – тиск насиченої пари рідини над плоскою поверхнею; P – тиск насиченої пари рідини над увігнутих меніском при той самій температурі.

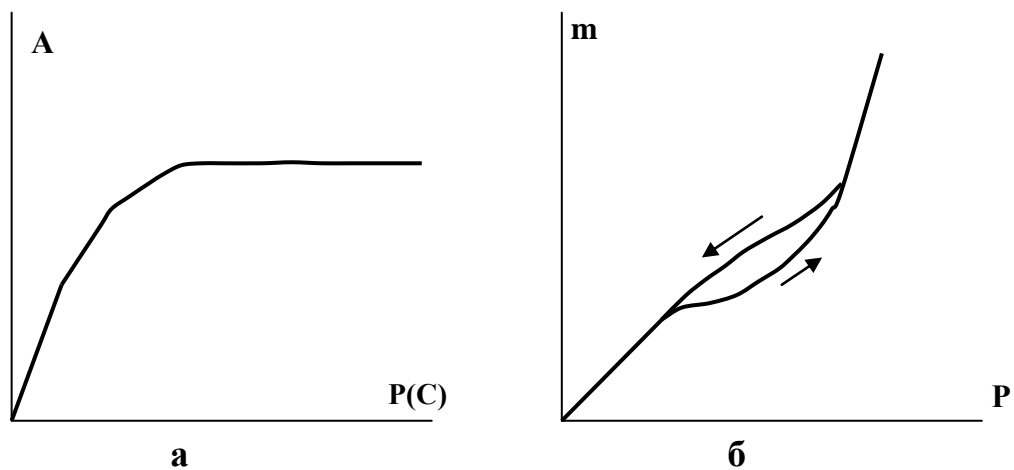


Рисунок 7.2 Типові ізотерми: а – сорбції; б – капілярної конденсації (А – величина сорбції, m – маса поглиненої сорбентом пари, P – рівноважний тиск пари)

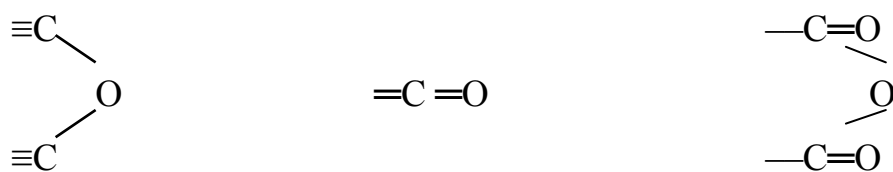
Оскільки тиск пари над увігнутим меніском тим нижче, чим менше радіус капіляра, заповнення рідиною починається з найбільш дрібних пор і зі збільшенням тиску пари над адсорбентом поширюється на більш великі пори. Таким чином, капілярна конденсація є вторинним процесом і відбувається під дією не адсорбційних сил, а сил притягання молекул пари до поверхні увігнутого меніска рідини в порах. Капілярна конденсація проходить досить швидко і закінчується протягом кількох секунд.

Ізотерми сорбції при капілярній конденсації мають S-образну форму (мал. 7.2.б). Характерні риси таких ізотерм полягають у тому, що спочатку на кривій намічається деяка межа адсорбції (майже горизонтальна ділянка), але при досягненні певного тиску крива різко йде вгору, що говорить про швидке зростання кількості поглиненої пари в результаті капілярної конденсації. Ще одна особливість полягає в розбіжності ізотерм сорбції і десорбції, тобто в наявності сорбційного гістерезису. Це означає, що одному і тому тиску пари відповідають різні розміри сорбції в залежності від напрямку процесу. Явище гістерезису пояснюється головним чином наявністю слідів повітря в порах, що перешкоджає повному змочуванню їхніх стінок, різноманітністю форми і радіусів капілярів. В капілярах внаслідок скривлення поверхні рідини виникає так званий капілярний тиск. Він дорівнює різниці тисків насиченої пари між скривленою і плоскою поверхнею рідини. Над опуклим меніском тиск пари більше,

ніж над плоскою поверхнею, і капілярний тиск є позитивним. Для увігнутої поверхні він негативний. Капілярний тиск викликає опускання рівня рідини в капілярах з опуклим меніском і підняття рідини в капілярах з увігнутим меніском на висоту, що компенсує різницю тисків в порівнянні з плоскою поверхнею рідини.

Хемосорбція – це процес адсорбції, що відбувається під дією сил основних валентностей, тому її відносять до хімічної адсорбції. Інші розглянуті вище види адсорбції відносять до фізичної адсорбції, що відбувається під дією сил Ван-дер-Ваальса адгезійного характеру. Фізична адсорбція є оборотним екзотермічним процесом; при підвищенні температури адсорбція зменшується, а десорбція підсилюється. Теплоти фізичної адсорбції невеликі і звичайно складають 8 – 20 кДж/моль. Фізична адсорбція не носить специфічного селективного характеру. Хемосорбція, навпаки, специфічна. Вона залежить як від природи адсорбенту, так і від природи адсорбату. Енергія зв'язку адсорбент – адсорбат досить велика і приблизно дорівнює теплоті утворення хімічних сполук (80 – 800 кДж/моль). З підвищенням температури хемосорбція зростає, підпорядковуючись законам хімічної кінетики і рівноваги гетерогенних реакцій. Хемосорбція часто необоротна і призводить до утворення міцних поверхневих сполук між адсорбентом і адсорбатом.

Прикладом поверхневих сполук можуть служити так називані «оксиди Шилова», що утворюються при взаємодії кисню з вуглецем:



Особливістю таких сполук є те, що в них атоми вуглецю зберігають зв'язок з іншими атомами, які утворюють кристалічну ґратку вуглецю. Між атомами вуглецю й атомами кисню, що утворюють поверхневі сполуки, не можна установити стехіометричного співвідношення. Неможливо провести фізичну межу розподілу між об'ємом твердого адсорбенту і виниклою хімічною

сполукою. Хімічна сполука не утворює самостійної фази, і її не можна одержати в індивідуальному виді.

Існують випадки хемосорбції, коли в процесі беруть участь не тільки атоми або молекули поверхні сорбенту. Реакція може поширюватися на весь об'єм твердого тіла. Виникаюча хімічна сполука утворює ясно виражену нову фазу. Прикладами такої хемосорбції можуть бути взаємодія кисню з металевою міддю, поглинання вуглекислого газу оксидом кальцію і т.п.

7.2 Адсорбція на поверхні рідини. Рівняння ізотерми адсорбції Гіббса

При розчиненні у воді поверхнево-активні речовини (ПАВ) накопичуються в поверхневому шарі; поверхнево-інактивні речовини (ПІВ), навпаки, концентруються в об'ємі розчину. І в тому, і в іншому випадку розподіл речовини між поверхневим шаром і внутрішнім об'ємом підкоряється принципу мінімуму енергії Гіббса: на поверхні концентрується та речовина, що забезпечує найменший поверхневий натяг, можливий за даних умов. У першому випадку це молекули ПАВ, у другому – молекули розчинника (води). Різниця концентрацій у поверхневому шарі й об'ємі розчину приводить до виникнення сил осмотичного тиску і процесу дифузії, що прагне вирівняти концентрації по всьому об'єму.

Коли зменшення поверхневої енергії, зв'язане зі збіднінням або збагаченням поверхневого шару розчиненою речовиною, буде урівноважено протидіючими силами осмотичного тиску (або коли хімічні потенціали розчиненої речовини і розчинника в поверхневому шарі будуть рівні їхнім хімічним потенціалам в об'ємі розчину), у системі настає динамічна рівновага, що характеризується певною різницею концентрацій між поверхневим шаром і об'ємом розчину. Надлишок або нестача розчиненої речовини в поверхневому шарі, віднесений до одиниці поверхні, позначають через Γ , називають гіббсовскою адсорбцією і виражають у моль/м², кг/м² і т.п.

У тих випадках, коли концентрація адсорбтиву в поверхневому шарі більше, ніж в об'ємі розчину, $\Gamma > 0$ – адсорбція позитивна. Це характерно для

розчинів ПАВ. При нестачі речовини в поверхневому шарі $\Gamma < 0$ – адсорбція негативна, що має місце для розчинів ПВ.

Таким чином, позитивною адсорбцією називають адсорбцію, що супроводжується накопиченням розчинених речовин у поверхневому шарі. Негативної називають адсорбцію, що супроводжується витисненням розчиненої речовини з поверхневого шару усередину середовища. Практичне значення має тільки позитивна адсорбція, тому під терміном «адсорбція» мають на увазі саме цей випадок.

В ізотермічних умовах залежність величини адсорбції Γ від тиску газу P або концентрації розчиненої речовини C відображають кривою, яка зветься ізотермою адсорбції. Приклад ізотерми адсорбції наведено на мал. 7.3.

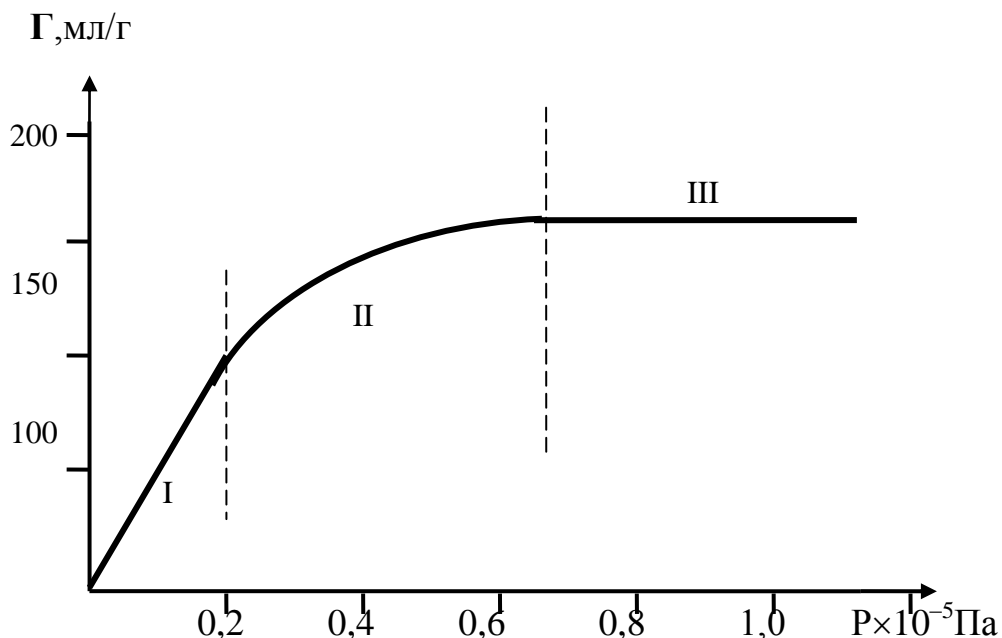


Рисунок 7.3 Ізотерма адсорбції аміаку активованим вугіллям при температурі $-23,5$ °С

Наведену криву можна поділити на три ділянки:

- ділянка I – на ній адсорбція пропорційна тиску газу;
- ділянка II – на ній ступінь адсорбції поступово зменшується, відстаючи від закону пропорційності;
- ділянка III – відповідає стану насиченості, крива асимптотично наближається до максимуму, стає практично паралельною до вісі абсцис. Коли

насичення досягнуто, подальше підвищення тиску або концентрації практично не впливає на величину адсорбції.

Найбільше і постійне значення адсорбції Γ або A , при якому досягається насичення адсорбційного шару і адсорбція вже не залежить від концентрації, називають граничною адсорбцією Γ_{gr} (A_{gr}). Межею позитивної адсорбції служить повне насичення поверхневого шару молекулами розчиненої речовини. Процес насичення моношару гальмується тепловим рухом, що захоплює частину молекул адсорбованої речовини з поверхневого шару всередину фази. Зі зниженням температури тепловий рух слабшає і поверхневий надлишок при тій же концентрації (тиску) розчину збільшується. Цим пояснюється температурна залежність адсорбції (малюнок 7.4)

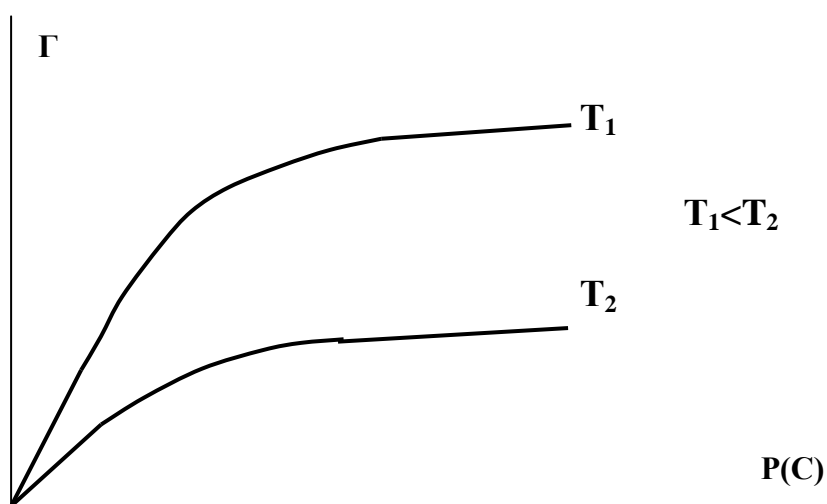


Рисунок 7.4 Залежність адсорбції від температури

Межа, до якого прагне негативна адсорбція,— це повне витиснення розчиненої речовини молекулами розчинника з поверхневого шару.

Простих і доступних методів прямого визначення надлишку розчиненої речовини в адсорбційному шарі на рухливих поверхнях розподілу поки не існує. Однак на поверхнях розподілу рідина – газ і рідина – рідина можна точно вимірювати поверхневий натяг, тому для визначення адсорбції особливо важливим є рівняння ізотерми адсорбції Гіббса (1878). Гіббс встановив залежність між поверхневим надлишком адсорбованої речовини Γ и зміною поверхневого натягу.

Для одиниці площі поверхні і за сталою температурою можна записати

$$d\sigma = -\Gamma d\mu \quad (7.2)$$

де Γ – поверхневий надлишок адсорбованої речовини; $d\sigma$ – нескінченно мала зміна поверхневого натягу; $d\mu$, – нескінченно мала зміна хімічного потенціалу адсорбованої речовини.

Хімічний потенціал речовини, як відомо, зв'язаний з її концентрацією (активністю) виразом

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a, \quad (2.140)$$

звідки випливає

$$d\mu = RT d \ln a = RT \frac{da}{a}. \quad (7.3)$$

Підставимо в (7.2) замість $d\mu$ вираз (7.3) і виразимо Γ :

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln a} = -\frac{a}{RT} \frac{d\sigma}{da}. \quad (7.4)$$

При малих концентраціях речовини, що адсорбується, активність практично співпадає з концентрацією і рівняння (7.4) приймає вид

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}, \quad (7.5)$$

де C — концентрація при рівновазі адсорбційного шару і газоподібної або розчиненої речовини в середовищі, з якого відбувається адсорбція (рівноважна концентрація адсорбтиву). Отримане рівняння 7.5 зветься рівнянням ізотерми Гіббса.

Рівняння Гіббса дозволяє визначити величину поверхневого надлишку по зменшенню величини поверхневого натягу, викликаному зміною концентрації розчину. Відповідно до рівняння (7.5), Γ являє собою різницю між концентраціями адсорбтиву в поверхневому шарі й в об'ємі розчину. Кінцевий результат обчислення Γ за рівнянням Гіббса не залежить від способу вираження концентрації C . Розмірність і величина поверхневого надлишку визначаються розмірностями поверхневого натягу та універсальної газової сталої R . Якщо поверхневий натяг виражений у Дж/м², а газова стала – у Дж/(моль·К), то по-

верхневий надлишок одержують у моль/м². З рівняння Гіббса випливає, що знак адсорбції визначається знаком похідної $d\sigma/dc$.

Якщо адсорбція позитивна, то, відповідно до (7.5), $(d\sigma/dc) < 0$, $\Gamma > 0$. При негативній адсорбції $(d\sigma/dc) > 0$, $\Gamma < 0$. Залежність знаку адсорбції від знаку $d\sigma/dc$ називають правилом Гіббса.

Рівняння ізотерми адсорбції Гіббса з точки зору термодинаміки універсально і може бути застосовано до межі розподілу будь-яких фаз. Проте область практичного використання рівняння для визначення розміру адсорбції обмежена системами, для яких експериментальний вимір поверхневого натягу є можливим, тобто системами рідина – газ і рідина – рідина. Розраховані по цьому рівнянню значення величини адсорбції Γ найбільш близько збігаються зі значеннями, знайденими іншими методами, в області розведених розчинів.

7.3 Адсорбція на твердих адсорбентах. Теорії адсорбції

7.3.1 Тверді адсорбенти

Тверді адсорбенти – це природні і штучні матеріали з великою зовнішньою або внутрішньою поверхнею, на якій відбувається адсорбція з газів або розчинів. Непористі адсорбенти (порошкоподібні речовини) мають лише зовнішню поверхню. Для пористих адсорбентів (активовані вугілля, силікагелі, алюмогелі і т.п.) характерна внутрішня поверхня. Найбільш важливими характеристиками твердих адсорбентів є розмір питомої поверхні $S_{\text{пит}}$ (м²/кг) і характер розподілу пір по розмірах.

До цього часу механізм адсорбції виявлено не повністю. Однією з причин цього є фізична неоднорідність поверхні твердих адсорбентів, тобто наявність на поверхні ділянок з різною адсорбційною активністю.

В залежності від інтенсивності силового поля на поверхні адсорбенту і під впливом різних зовнішніх умов можуть утворюватися адсорбційні шари товщиною в одну молекулу (мономолекулярна адсорбція) або в декілька молекул (полімолекулярна адсорбція).

Кількість речовини, адсорбованої одиницею маси адсорбенту, називають абсолютною адсорбцією і позначають A . В загальному випадку розмір A біль-

ше гіббсовського поверхневого надлишку Γ . Однак для ПАВ через їх високу адсорбційну здатність можна знехтувати концентрацією в об'ємі в порівнянні з дуже високою концентрацією в адсорбційному шарі і прийняти $A \approx \Gamma$.

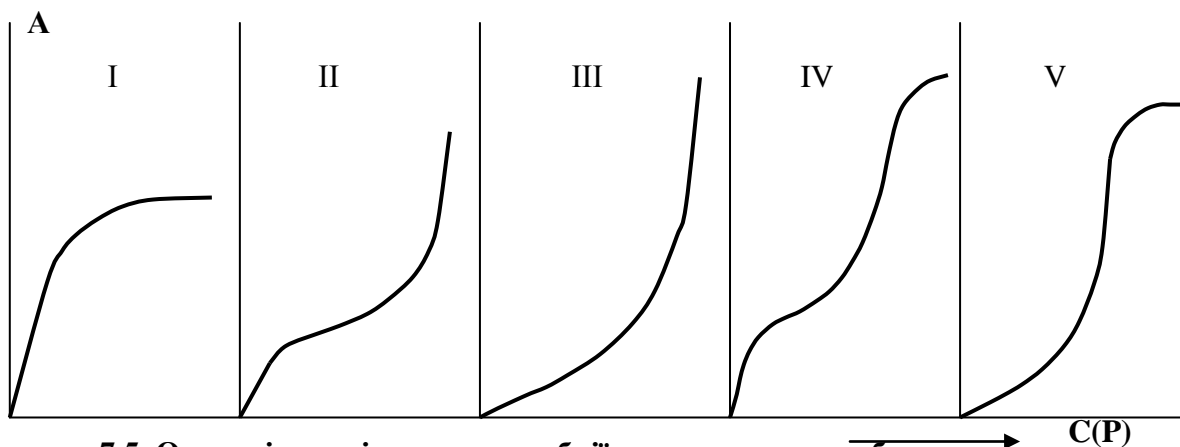


Рисунок 7.5 Основні типи ізотерм адсорбції на твердих адсорбентах

На цей час відомі п'ять типів експериментально одержуваних ізотерм фізичної адсорбції парів і газів на твердих адсорбентах (мал. 7.5).

Тип I – ізотерма для мономолекулярної (одношарової) адсорбції і хемосорбції; тип II – S-подібна крива, що не досягає граничної адсорбції, характерна для полімолекулярної адсорбції; тип III – монотонно зростаюча крива без перегинів, типова для поверхонь із слабкою адсорбційною здатністю; типи IV і V близькі до II і III, але мають максимум адсорбції, обумовлений капілярною конденсацією, відносяться до полімолекулярної адсорбції.

Розвиток теорії адсорбції має на меті дати уніфіковане, універсальне рівняння типу $A = f(P \text{ або } C)$, яке охоплює всі приведені типи ізотерм і дозволяє розглядати їх як окремі випадки адсорбції. Однак такої єдиної теорії поки не існує.

7.3.2 Експериментальне вивчення адсорбції з розчинів твердими адсорбентами

Для експериментального визначення величини адсорбції на твердому адсорбенті заготовлюють серію певних наважок адсорбенту. Визначені наважки твердого адсорбенту вносять в однакові об'єми розчинів різної концентрації речовини, адсорбція якої вивчається, і витримують при сталій температурі до встановлення адсорбційної рівноваги. Розмір адсорбції A знаходять, визначаючи концентрацію розчину до і після адсорбції (наприклад титруванням):

$$A = \Gamma = \frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_{\text{рівн}})V}{m}, \quad (7.6)$$

де C_0 – початкова концентрація розчину (моль/л); $C_{\text{рівн}}$ – рівноважна концентрація розчину, моль/л; V – об'єм розчину, л; m – маса адсорбенту, кг; x – кількість адсорбованої речовини, моль.

Якщо відома питома поверхня адсорбенту, то розмір адсорбції відносять до 1 м^2 поверхні.

По експериментально отриманих значеннях x і $C_{\text{рівн}}$ будують графік ізотерми адсорбції.

При вивченні адсорбції на твердих адсорбентах необхідно враховувати, що в розчинах адсорбційна рівновага може встановлюватися дуже повільно, тому що швидкість процесу лімітується найбільш повільною стадією – дифузійною. Навіть в умовах адсорбції з перемішуванням на дрібнопористих адсорбентах адсорбційна рівновага іноді настає лише через кілька діб.

7.3.3 Рівняння Фрейндліха

Для газів, розчинів неелектролітів і слабких електролітів крива ізотерми адсорбції має вигляд параболи (див. мал. 7.3). Хід такої кривої для середніх тисків або концентрацій (ділянка II) можна висловити емпіричним рівнянням Г. Фрейндліха

$$A = \Gamma = \frac{x}{m} = K P^n \quad \text{або} \quad A = \Gamma = \frac{x}{m} = K C^n \quad (7.6)$$

де K та n – константи; P та C – рівноважні тиск і концентрація адсорбату. Константа K коливається в широких межах і залежить від природи адсор-

бенту й адсорбату, а також від температури. Фізичний зміст константи стає ясним, якщо покласти $C = 1$ моль/л або $P = 1$ кПа. Тоді $K = A$, тобто константа K , являє собою розмір адсорбції при тиску або концентрації, рівних одиниці. Константа $1/n$ – адсорбційний показник; його значення звичайно лежать у межах $0,1 \dots 1$ і залежать від природи адсорбату і температури. З підвищенням температури константа K зменшується, а $1/n$ збільшується.

При логарифмуванні рівняння Фрейндліха переходить у лінійну форму й у координатах $\lg(x/m) - \lg c$ ізотерма має вигляд прямої (мал. 7.6):

$$\lg \frac{x}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg C \quad (7.7)$$

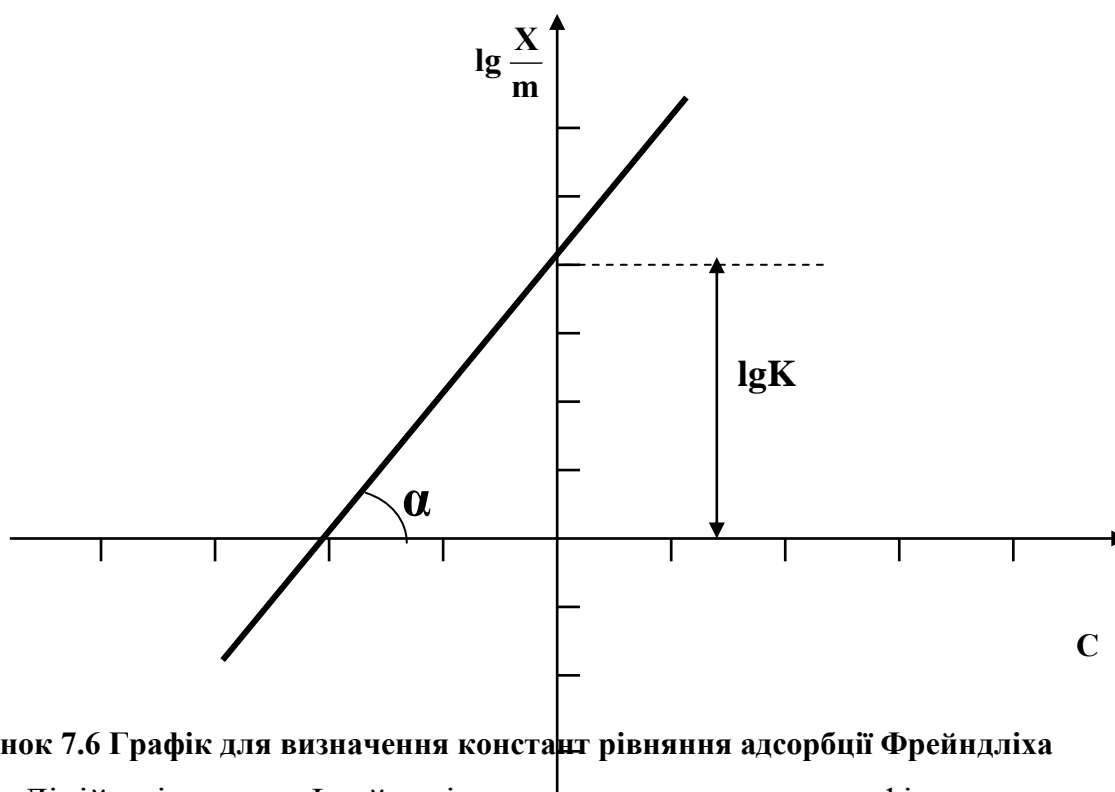


Рисунок 7.6 Графік для визначення констант рівняння адсорбції Фрейндліха

Лінійна ізотерма Фрейндліха дозволяє визначити графічно константи рівняння K і $1/n$. Відрізок осі ординат, що відтинається прямою, дорівнює $\lg K$.

По нахилі прямої можна обчислити константу $1/n$ що дорівнює тангенсу кута α . Підставивши знайдені константи K і $1/n$ обчислюють за рівнянням (7.6) величини адсорбції A для заданої області концентрацій. Якщо отримані точки добре укладаються на прямої (мал. 7.6), то можна зробити висновок про придатність рівняння до даного виду адсорбції в досліджуваній області концентрацій.

У випадку малих і дуже високих тисків або концентрацій (ділянки I та III на малюнку 7.3) рівняння Фрейндліха неприйнятне. Найбільш близький збіг експериментальних і розрахункових даних має місце лише при середніх тисках або концентраціях адсорбату.

7.3.4 Ізотерма Лангмюра

У 1915 р. І. Лангмюр, базуючись на молекулярно-кінетичній теорії, запропонував теорію мономолекулярної адсорбції. Рівняння ізотерми адсорбції Лангмюра є прийнятним для широкого інтервалу концентрацій і для поверхонь розподілу, як рухливих (рідина – газ, рідина – рідина), так і твердих (тверде – газ, тверде – рідина).

Виведення рівняння ізотерми адсорбції Лангмюра для твердих адсорбентів базується на ряді вихідних положень: 1) адсорбційні сили подібні силам основних валентностей і діють на малих відстанях; 2) адсорбційну активність має не вся поверхня адсорбенту, а лише визначені активні центри, розташовані переважно на опуклих ділянках поверхні: виступах, ребрах, кутах; 3) молекули адсорбованого газу фіксуються на адсорбційних центрах, не переміщуються по поверхні адсорбенту і не взаємодіють одна з одною. Для спрощення висновку приймалося, що всі адсорбційні центри енергетично рівноцінні і кожний такий центр може утримати тільки одну молекулу адсорбату. У результаті такої адсорбції утвориться мономолекулярний шар адсорбованих молекул. Оскільки одночасно з адсорбцією протікає зворотний їй процес десорбції, адсорбовані молекули газу або розчиненої речовини через певний період часу відриваються від поверхні адсорбенту під дією молекулярно-кінетичних сил. При рівності швидкостей цих процесів (адсорбція – десорбція) в системі встановлюється динамічна адсорбційно-десорбційна рівновага. Кількісний вираз цієї рівноваги приводить до рівняння, яке зветься рівнянням (або ізотермою) Лангмюра

$$A = K \frac{bP}{1 + bP}, \quad (7.8)$$

де K та b – величини, сталі для даної ізотерми; P – рівноважний парціальний тиск газу, що адсорбується.

Це рівняння добре відображає експериментальні факти адсорбції в області малих та дуже великих тисків (ділянки I та III на малюнку 7.3). Якщо тиск невеликий, то добуток bP значно менший за одиницю, отже в знаменнику рівняння Лангмюра їм можна знехтувати і вважати $1+bP \approx 1$. Тоді рівняння (7.8) приймає вигляд

$$A = KbP = K'P, \quad (7.9)$$

Одержане рівняння відображає прямо пропорційну залежність адсорбції від тиску (ділянка I на малюнку 7.3).

В області великих тисків навпаки, добуток bP стає значно більшим за одиницю, і тоді в знаменнику рівняння Лангмюра можна вважати $1+bP \approx bP$. В цьому випадку рівняння (7.8) має вигляд

$$A = K. \quad (7.10)$$

Це вказує на те, що кількість адсорбованого газу не залежить від тиску, що добре описується ділянкою III на малюнку 7.3.

Ізотерми адсорбції розчинених речовин з розчину взагалі аналогічні ізотермам для газів, до них теж можна застосовувати рівняння Лангмюра (7.8), якщо в нього замість тиску підставити концентрацію

$$A = K \frac{bC}{1+bC}. \quad (7.11)$$

Проте адсорбція з розчинів є явищем більш складним тому що окрім розчиненої речовини може відбуватися адсорбція самого розчинника, а це викривляє звичний вигляд ізотерми.

В рівнянні Лангмюра b – константа рівноваги адсорбції. Вона тим більше, чим сильніше виражена спорідненість даного адсорбату до даного адсорбенту. Крім природи адсорбенту й адсорбату на розмір b впливає температура. З підвищенням температури підсилюється процес десорбції, тому що зростає кінетична енергія молекул адсорбату і константа b зменшується. Крім константи b у рівняння Лангмюра входить постійна K , яка являє собою межу адсорб-

ції або граничну ємність адсорбенту. Розмір K залежить від числа адсорбційних центрів на одиниці поверхні або маси адсорбенту і розмірів молекул адсорбату. Очевидно, що чим більше молекула адсорбату, тим більше площа, що припадає на молекулу в адсорбційному шарі, і тем менше розмір K . Її виражають числом молей адсорбату на одиницю площі (моль/м²) або на одиницю маси адсорбенту (моль/кг). Експериментальне визначення констант адсорбції K та b , аналогічно до такого, що застосовувалось для рівняння Фрейндліха – засновуючись на експериментальних даних, будують графічну залежність адсорбції від тиску в координатах $1/A - 1/P$ і знаходять величини K та b по перетині експериментальної прямої з осями координат.

Рівняння Лангмюра є найбільш повним і загальним для мономолекулярної адсорбції. Якщо адсорбція відбувається з утворенням полімолекулярного адсорбційного шару, то ізотерма адсорбції відрізняється від лангмюровської і має більш складний вигляд.

8. ДОДАТКИ

Основні фізичні сталі

Показник	Символ	Значення	Одиниці СІ
Швидкість світла у вакуумі	c	2,997925	10^8 м с ⁻¹
Елементарний заряд	e	1,60210	10^{-19} Кл
Число Авогадро(за вуглецевою шкалою)	N_A	6,02252	10^{23} моль ⁻¹
Маса спокою:			
електрона	m_e	9,1091	10^{-31} кг
протона	m_p	1,67252	10^{-27} кг
нейтрона	m_n	1,67474	10^{-27} кг
Число Фарадея.	F	9,64870	10^4 Кл/екв
Стала Планка	h	6,6256	10^{-34} Дж•с
Постійна Ридберга:			
для маси	R_∞	1,0973731	10^7 м ⁻¹
для ізотопу водню	R_H	1,09677576	10^7 м ⁻¹

для ізоотопу гелію	R_{He4}	1,09722267	10^7 м^{-1}
Магнетон Бора	μ_B	9,2732	$10^{-24} \text{ Дж} \cdot \text{Тл}^{-1}$
Газова стала (за вуглецевою шка- лою)	R	8,3143	$10^0 \text{ Дж моль}^{-1}$ $^\circ\text{град}^{-1}$
Стала Больцмана	\mathfrak{R}	1,38054	$10^{-23} \text{ Дж град}^{-1}$ 1
Стала Стефана-Больцмана	σ	5,6697	$10^{-8} \text{ Вт м}^{-2}$ град^{-4}
Друга радіаційна стала $\frac{hc}{k}$	c_2	1,43879	10^{-2} м град
Гравітаційна стала	G	6,670	$10^{-11} \text{ Н м}^2 / \text{кг}^{-2}$ 2
Стала магнітного моменту молекул $(\frac{3k}{N_A})^{\frac{1}{2}}$	—	2,62178	$10^{-23,5} (\frac{\text{дж.моль}^{-1}}{\text{град}})^{\frac{1}{2}}$

Показник	Символ	Значення	Одиниці СІ
Стандартне прискорення сили тяжіння	g_0	9,80665	1 м с^{-2}
Перший радіус Бора $\frac{\hbar^2}{m_e e^2}$:	a_0	5,29171	10^{-11} м
$R_{\infty} c$	—	3,289847	10^{15} с
$R_{\infty} h c$	—	2,17961	10^{-18} Дж
$\frac{h}{2\pi}$	\hbar	1,05445	10^{-34} Дж сек
Електрична стала (діелектрична проникність вакууму)	ϵ_0	8,8542	$10^{-12} \text{ Ф м}^{-1}$
Магнітна стала (магнітна проникність вакууму)	μ_0	1,2566	$10^{-6} \text{ Гн м}^{-1}$

Значення газової сталої R

в різних одиницях

Одиниці	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\frac{\text{ерг}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\frac{\text{кг} \cdot \text{см}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
R	8,3143	$8,3143 \cdot 10^7$	0,082057	1,98725	0,8478

Переведення одиниць різних систем в одиниці СІ

$$1 \text{ атм} = 760 \text{ мм.рт.ст} = 101325 \text{ Па}$$

$$1 \text{ еВ (електрон-вольт)} = 23,06 \text{ ккал моль}^{-1} = 96487 \text{ Дж/моль}$$

$$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$$

$$1 \text{ Дж} = 0,239 \text{ кал}$$

$$1 \text{ Кл} = 3 \cdot 10^{11} \text{ ел.ст.од. CGSE}$$

$$1 \text{ е.о.з.} = 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$$

$$1 \text{ D (Дебай)} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

$$1 \text{ м} = 10^{10} \text{ \AA}$$

Множники та приставки для утворення десяткових кратних та дольових одиниць

Множник	Найменування приставки	Позначення приставки
10^9	гіга	Г
10^6	мега	М
10^3	кіло	к
10	дека	да
10^{-1}	деци	д
10^{-2}	санті	с
10^{-3}	мілі	м
10^{-6}	мікро	мк
10^{-9}	нано	н

Приклад: $1 \text{ МВт (мегават)} = 10^6 \text{ Вт} = 10^3 \text{ кВт}$

$$1 \text{ мл (мілілітр)} = 10^{-3} \text{ літра}$$

$$1 \text{ см} = 10^{-2} \text{ м}$$

Терміни, позначення

Термін	Літерне позначення	Одиниці*
Абсолютна швидкість іону i	v_i	$\text{м}^2/(\text{В с})$
Активність	a	моль/л
Активність аніону	a_A	моль/л
Активність катіону	a_K	моль/л
Боровський радіус	$a_0(r_1)$	м, нм, пм
Відстань між електродами	l	м
Внутрішня енергія	U	Дж
Водневий показник	pH	---
Густина компонента A	ρ	кг/м^3
Густина струму	i	А/м^2
Довжина хвилі електромагнітного випромінювання	λ	м, см, нм
Евтектична температура	T_e	К
Еквівалентна електропровідність	λ_v	$\text{См м}^2/\text{екв}$
Еквівалентна електропровідність нескінченно розбавленого розчину	λ_∞	$\text{См м}^2/\text{екв}$
Електричний опір	R	Ом

Електричний струм	I	А
Електродна поляризація –на катоді –на аноді	$\Delta\phi$ $\Delta\phi_k$ $\Delta\phi_a$	В В В
Електродний потенціал –стандартний	ϕ ϕ^0_{298}	В В
Електронегативність атома елемента Х	EN_x	---
Електропровідність	G	См
Електрорушійна сила гальванічного елемента	E	В
Ебуліоскопічна стала	K_{еб}	К кг/моль
Енергія іонізації атома елемента Х	E_{i,x}	кДж/моль, еВ/атом
Енергія активації реакції	E_a	кДж/моль
Енергія Гіббса –реакції –утворення речовини А –стандартна, утворення речовини А	G ΔG_r $\Delta G_{f(A)}$ $\Delta G^0_{298f(A)}$	Дж Дж Дж/моль Дж/моль
Енергія Гельмгольца –реакції –утворення речовини А –стандартна, утворення речовини А	A ΔA_r $\Delta A_{f(A)}$ $\Delta A^0_{298f(A)}$	Дж Дж/моль Дж/моль Дж/моль
Енергія спорідненості до електрону ато-		

ма елемента X	$E_{\text{ср,х}}$	кДж/моль
<p>Ентальпія</p> <ul style="list-style-type: none"> –реакції –утворення речовини А –стандартна, утворення речовини А –випаровування, мольна –плавлення, мольна –конденсації, мольна –сублімації, мольна –фазового перетворення, мольна –гідратації, мольна –кристалічної ґратки, мольна –сольватації, мольна –згорання речовини А 	<p>H</p> <p>ΔH_{r}</p> <p>$\Delta H_{\text{f(A)}}$</p> <p>$\Delta H_{298\text{f(A)}}^0$</p> <p>$\Delta H_{\text{вип(A)}}$</p> <p>$\Delta H_{\text{пл(A)}}$</p> <p>$\Delta H_{\text{кон(A)}}$</p> <p>$\Delta H_{\text{суб(A)}}$</p> <p>$\Delta H_{\text{ф.п(A)}}$</p> <p>$\Delta H_{\text{h(A)}}$</p> <p>$\Delta H_{\text{к.г(A)}}$</p> <p>$\Delta H_{\text{сольв(A)}}$</p> <p>$\Delta H_{\text{зг.(A)}}$</p>	<p>Дж</p> <p>Дж</p> <p>Дж/моль</p> <p>Дж/моль</p> <p>Дж/моль</p> <p>Дж/моль</p> <p>Дж/моль</p> <p>Дж/моль</p> <p>Дж/моль</p> <p>Дж/моль</p> <p>Дж/моль</p> <p>Дж/моль</p> <p>Дж/моль</p> <p>Дж/моль</p>
<p>Ентропія</p> <ul style="list-style-type: none"> –зміна ентропії в реакції –речовини А (абсолютна) –стандартна, речовини А –фазового перетворення, мольна –гідратації, мольна –сольватації, мольна 	<p>S</p> <p>ΔS_{r}</p> <p>$S_{\text{(A)}}$</p> <p>$S_{298\text{(A)}}^0$</p> <p>$\Delta S_{\text{ф.п (A)}}$</p> <p>$\Delta S_{\text{h(A)}}$</p> <p>$\Delta S_{\text{сольв (A)}}$</p>	<p>Дж/К</p> <p>Дж/К</p> <p>Дж/(моль К)</p> <p>Дж/(моль К)</p> <p>Дж/(моль К)</p> <p>Дж/(моль К)</p> <p>Дж/(моль К)</p>
Заряд	q	Кл, е. е. з
Заряд електрону	e	Кл, е. е. з
Збільшення температури кипіння розчину	$\Delta T_{\text{к}}$	К
Зниження температури замерзання розчину	$\Delta T_{\text{зам}}$	К

Ізотонічний коефіцієнт	i	---
Іонізаційний потенціал атома елементу X	I	B
Іонний добуток води	K_w	---
Кількість іонів, що утворюються при дисоціації	v	---
Кількість електронів, що приймають участь в електродному процесі	z	---
Кількість зовнішніх факторів	n	---
Кількість компонентів	K	---
Кількість речовини	n	МОЛЬ
Кількість речовини компонента A	n_A	МОЛЬ
Кількість руху, імпульс	p	КГ·М/С
Кількість фаз	Φ	---
Квантові числа: головне	n	---
орбітальне	l	---
магнітне	m_l	---
спінове	m_s	---
Ковалентний радіус атома X	r_{a,X}	М, НМ
Коефіцієнт активності	γ	---
Коефіцієнт Генрі	K	**
Коефіцієнт корисної дії	η	доля одиниці або %

Коефіцієнт розподілу	K_D	---
Коефіцієнт фугітивності	γ	---
Коефіцієнти в температурному ряду теплоємності	a_0, a_1, a_2, a_2	--- (**)
Константа дисоціації речовини А	K_A	---
Константа Планка	h	Дж·с
Константа рівноваги : –виражена через рівноважні парціальні тиски –виражена через рівноважні концентрації –виражена через рівноважні фугітивності –виражена через рівноважні активності –виражена через мольні частки	K K_p K_c K_f K_a K_x	--- --- --- --- --- ---
Константа Ридберга	R_∞	m^{-1}, cm^{-1}
Константа швидкості реакції	k	***
Константи в формулі Тьомкіна – Шварцмана	$M_0, M_1, M_2,$ M_2	**
Кріоскопічна стала	$K_{кр}$	К·кг/моль
Критична температура розчинення	$T_{кр}$	К
Максимальне число електронів на енергетичному рівні (ємність рівня)	$\Sigma_{max,e}$	---
Маса компонента А	m_A	кг

Маса спокою електрона	m_e	кг, а.о.м.
Масова частка	ω	---
Масове число	A	---
Масовий відсоток	$\omega \%$	%
Мольна частка	x	---
Мольна частка речовини A	x_A	---
Мольна маса компонента A	M_A	г/моль
Моляльність розчину	C_m	моль/кг
Молярність розчину	C	моль/л
Напруга розкладу електроліту	U	В
Нормальність розчину	C_n	моль/л
Об'єм	V	м ³ , л
Період коливань	T	с
Перетин розчину електроліту	S	м ²
Питома електропровідність	χ	см/м
Питомий опір	ρ	Ом м
Порядковий номер елементу	Z	---
Порядок реакції	n	---
Робота	W	Дж
–максимальна	W_v	Дж

–максимальна корисна	W_P	Дж
Розведення електроліту	V	м ³ /екв
Рухомість –катиона –аніона	λ λ_K λ_A	см м ² /екв см м ² /екв см м ² /екв
Середня активність	a_{\pm}	моль/л
Ступінь електролітичної дисоціації	α	доля одиниці, %
Ступінь свободи системи (термодинамічний ступінь свободи, варіантність системи)	C	---
Температура потрійної точки	$T_{тр}$	К
Температура: –абсолютна –за шкалою Цельсія	T t	К С
Тепловий ефект реакції –ізохорний –ізобарний	Q Q_V Q_P	Дж Дж Дж
Теплоємність –істинна –середня –мольна –питома –ізохорна –ізобарна –речовини А, мольна	C C \bar{C} C c C_V C_P C_A	Дж/К Дж/К Дж/К Дж/(моль К) Дж/(моль кг) Дж/(моль К) Дж/(моль К) Дж/(моль К)

–речовини А, мольна за стандартних умов	$C_{298(A)}^0$	Дж/(моль К)
Теплота		
–термодинамічна	q	Дж
–термохімічна	Q	Дж
Типи атомних орбіталей	s, p, d, f	---
Тиск		
–парціальний рівноважний, компонента А	P	Па
–парціальний неповноважний, компонента А	P_A	Па
А	P'_A	Па
–насиченої пари компонента А (чистого)	P_A^0	Па
–насиченої пари компонента А в розчині	P_A	Па
–осмотичний	π	Па
Універсальна газова стала	R	Дж/(моль К)
Фугітивність	f	Па
Фугітивність компонента А	f_A	Па
Фундаментальні елементарні частинки:		
нейтрон	n	---
протон	p	---
електрон	e	---
Хімічна реакція в загальному вигляді $aA + bB \rightarrow cC + dD$, де:		
–стехіометричні коефіцієнти	a, b, c, d	моль
–формули речовин	A, B, C, D	---
Хімічний потенціал	μ	Дж

Хвильове число	σ	$\text{м}^{-1}, \text{см}^{-1}$
Час	t	с
Час половинного перетворення (час напівперетворення, час напіврозпаду)	$\tau_{1/2}$	с
Частота електромагнітних коливань	ν	с^{-1}
Число переносу –катіона –аніона	$t_{\text{к}}$ $t_{\text{А}}$	---
Число Фарадея (стала Фарадея)	F	Кл/екв
Швидкість	v	м/с, км/с
Швидкість реакції	v	моль/(л с)
Швидкість руху іону i	u_i	м/с

Примітки: * –наведені основні одиниці системи СІ;

** – розмірності коефіцієнтів різні і не мають принципового значення;

*** – розмірності залежать від типу кінетичного рівняння.

9 ЛІТЕРАТУРА

1. Физическая химия: Учебник для вузов – 4-е изд., перераб. и доп.– Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. М.: Металлургия, 1987. 688 с.
2. Физическая химия / Под ред. Я. И. Герасимова.–М.: Химия, 1970. Т. I – 591 с.; Т. II – 646 с.
3. Физическая химия / Под ред. К. С. Краснова.– М.: Высшая школа, 1982.– 687 с.
4. Киреев В. А. Курс физической химии. Изд. 3-е.– М.: Химия, 1975.– 776 с.
5. Даниэльс Ф., Ольберти Р. Физическая химия.– М.: Мир, 1978.– 638 с.
6. Філенко О. Г. Збірник задач з фізичної хіміїю–К.: Вища школа, 1973 – 184 с.
7. Физическая и коллоидная химия / Под ред. К. И. Евстратовой.– М.: Высшая школа, 1990.– 487 с.

ЗМІСТ

1 ВСТУП.....	3
1.1 Предмет і значення фізичної хімії	3
1.2 Методи фізико-хімічного дослідження	3
1.3 Основні розділи фізичної хімії	4
2 ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ	6
2.1 Термодинамічна система і навколишнє середовище	7
2.2 Термодинамічні процеси: самодовільні і несамодовільні, рівноважні і нерівно важні	8
2.3 Внутрішня енергія, ентальпія	12
2.4 Теплота і робота	13
2.5 Формулювання першого закону термодинаміки	14
2.6 Застосування першого закону термодинаміки для ізотермічного, ізохорного і ізобарного процесів. Робота одного моля ідеального газу	14
2.7 Теплоємність.....	16
2.8 Термохімія. Закон Гесса.....	18
2.9 Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури. Рівняння Кірхгофа	23
2.10 Залежність внутрішньої енергії та ентальпії від температури	26
2.11 Другий закон термодинаміки	27
2.12 Ентропія	29
2.13 Залежність ентропії від температури	32
2.14 Зміна ентропії в деяких процесах	33
2.15 Ентропія як критерій можливості, напрямку і межі протікання процесів в ізольованій системі	33
2.16 Ентропія як міра неупорядкованості в системі. Статистичний характер другого закону термодинаміки	35
2.17 Термодинамічні потенціали	36
2.18 Характеристичні функції. Теплова теорема Нернста. Третій закон термодинаміки	39
2.19 Хімічний потенціал. Критерії можливості протікання самодовільних хімічних реакцій у відкритих системах	43
2.20 Хімічний потенціал ідеального і реального газу. Фугітивність і активність	46

3 РІВНОВАГА	48
3.1 Фазові рівноваги	48
3.1.1 Основні поняття	48
3.1.2 Правило фаз Гіббса	50
3.1.3 Класифікація систем	51
3.1.4 Застосування правила фаз Гіббса до однокомпонентних систем. Загальний принцип побудови діаграм	52
3.1.5 Діаграма стану води	53
3.1.6 Рівняння Клапейрона – Клаузіуса	54
3.1.7 Застосування рівняння Клапейрона – Клаузіуса для процесу плавлення	56
3.1.8 Застосування рівняння Клапейрона – Клаузіуса для процесу випаровування	56
3.1.9 Двокомпонентні системи	58
3.1.10 Системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому і взаємною нерозчинністю у твердому стані	58
3.1.11 Термічний аналіз	61
3.1.12 Системи з сполуками, що плаваються конгруентно та інконгруентно	63
3.1.13 Системи з твердими розчинами, компоненти яких взаємно необмежено і обмежено розчинні	71
3.1.14 Діаграми стану трикомпонентних систем. Графічне представлення складу потрійних систем	77
3.1.15 Трикомпонентні рідкі системи	79
3.1.16 Трикомпонентні системи з потрійною евтектикою	81
3.2 Хімічна рівновага	85
3.2.1 Закон діючих мас. Константа рівноваги	85
3.2.2 Співвідношення між K_C та K_P	89
3.2.3 Рівновага в гетерогенних системах	89
3.2.4 Рівняння ізотерми хімічної реакції	90
3.2.5 Енергія Гіббса і енергія Гельмгольца в стандартних умовах. Хімічна спорідненість	92
3.2.6 Спорідненість елементів до кисню	93
3.2.7 Тиск (пружність)дисоціації карбонатів та оксидів	94
3.2.8 Залежність константи хімічної рівноваги від температури. Рівняння	

ізохори та ізобари хімічної реакції	96
3.2.9 Визначення константи рівноваги	100
4 РОЗЧИНИ	103
4.1 Розчини неелектролітів	103
4.1.1 Загальна характеристика розчинів	103
4.1.2 Способи вираження концентрації розчинів	104
4.1.3 Сучасні уявлення про природу розчинів і механізм розчинення	106
4.1.4 Термодинамічна і молекулярно-кінетична умови утворення розчину	108
4.1.5 Парціальні мольні величини. Рівняння Гіббса – Дюгема	109
4.1.6 Ідеальні розчини. Закони ідеальних розчинів	111
4.1.6.1 Осмос і осмотичний тиск. Закон Вант-Гоффа	111
4.1.6.2 Закон Рауля	113
4.1.6.3 Гранично розведені розчини. Закон Генрі	115
4.1.7 Зниження тиску насиченої пари розчинника	117
4.1.8 Підвищення температури кипіння розчинів	117
4.1.9 Зниження температури замерзання розчинів	119
4.1.10 Визначення молярної маси розчиненої речовини криоскопічним, ебуліоскопічним чи осмотичним методом	121
4.1.11 Неідеальні розчини. Хімічний потенціал компонента в ідеальному і реальному розчині	121
4.2 Третій компонент у системі з двох взаємно нерозчинних рідин	124
4.2.1 Закон розподілу	124
4.2.2 Екстракція	126
4.3 Розчини електролітів і іонні рівноваги	127
4.3.1 Слабкі електроліти. Теорія С. Арреніуса	128
4.3.2 Протонна теорія кислот і основ Бренстеда – Лоурі	132
4.3.3 Теорія електролітів Г. Льюїса	134
4.3.4 Ізотонічний коефіцієнт	134
4.3.5 Активність, коефіцієнт активності	135
4.3.6 Особливості сильних електролітів	137
4.3.7 Основні поняття теорії асоціації іонів	141
4.3.8 Поняття про сольватацію (гідратацію) іонів	142
5 ЕЛЕКТРОХІМІЯ	144
5.1 Електропровідність розчинів	144
5.1.1 Рух іонів в електричному полі. Питома електропровідність електролі-	

тів	144
5.1.2 Еквівалентна електропровідність	148
5.1.3 Аномальна рухливість іонів гідроксонію і гідроксилу	151
5.2 Рівноважні електродні процеси і електрорушійні сили	152
5.2.1 Електрод, електродний потенціал і електрорушійна сила (ЕРС) електрохімічного ланцюга	152
5.2.2 Теорії виникнення стрибка потенціалу на межі метал – розчин	155
5.2.3 Дифузійний потенціал. Ланцюги з переносом і без переносу іонів	162
5.2.4 Гальванічний елемент. Хімічні і концентраційні гальванічні елементи	163
5.2.5 Схематичне зображення електродів і гальванічного елемента. Умовні позначення	165
5.2.6 Термодинаміка гальванічного елемента	166
5.2.7 Загальний вираз для ЕРС гальванічного елемента і потенціалу окремого електрода	167
5.2.8 Стандартний потенціал. Воднева шкала стандартних потенціалів	169
5.2.9 Оборотні і необоротні електроди	172
5.2.10 Класифікація оборотних електродів за принципом їхнього застосування	183
5.2.11 Вимірювання ЕРС гальванічних елементів	184
5.3 Нерівноважні електродні процеси	187
5.3.1 Закони Фарадея. Електрохімічні еквіваленти	187
5.3.2 Вихід речовини за струмом	188
5.3.3 Швидкість електрохімічних процесів	189
5.3.4 Поняття про електродну поляризацію	189
5.3.5 Концентраційна і хімічна поляризація	190
5.3.6 Електроліз. Напряга розкладу	191
5.3.7 Практичне застосування електролізу	195
6 КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І КАТАЛІЗ	196
6.1 Формальна кінетика	197
6.1.1 Залежність швидкості реакції від концентрації реагентів. Закон дії мас	199
6.1.2 Молекулярність і порядок хімічної реакції	200
6.1.3 Причини розбіжності порядку і молекулярності реакцій	201
6.1.4 Кінетика реакцій в статичних умовах	202
6.1.5 Методи визначення порядку хімічних реакцій	209

6.1.6 Інтегральні методи	209
6.1.7 Диференціальні методи	210
6.2 Залежність швидкості реакції від температури	212
6.3 Складні реакції	213
6.3.1 Оборотні реакції	214
6.3.2 Послідовні реакції	215
6.3.3 Паралельні реакції	216
6.3.4 Сполучені реакції	217
6.3.5 Ланцюгові реакції	218
6.4 Молекулярна кінетика	223
6.4.1 Теорія активних зіткнень	224
6.4.2 Рівняння для швидкості хімічної реакції з теорії активних зіткнень. Фізичний зміст коефіцієнтів рівняння Арреніуса. Стеричний чинник	228
6.4.3 Методи визначення енергії активації	229
6.4.4 Пояснення залежності швидкості хімічної реакції від природи реагуючих речовин і температури за допомогою теорії активних зіткнень.....	230
6.4.5 Теорія перехідного стану або активованого комплексу	232
6.5 Кінетика гетерогенних процесів	237
6.5.1 Зовнішня масопередача в деяких конкретних процесах	245
6.5.2 Топохімічні реакції	254
6.6 Кінетика кристалізації	262
6.7 Каталіз	271
6.7.1 Загальні положення і закономірності каталізу	271
6.7.2 Гомогенний каталіз	273
6.7.3 Гетерогенний каталіз	275
6.7.4 Теорії гетерогенного каталізу	278
7 ФІЗИЧНА ХІМІЯ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ	280
7.1 Сорбція. Адсорбція	280
7.2 Адсорбція на поверхні рідини. Рівняння ізотерми адсорбції Гіббса	285
7.3 Адсорбція на твердих адсорбентах. Теорії адсорбції	289
7.3.1 Тверді адсорбенти	289
7.3.2 Експериментальне вивчення адсорбції з розчинів твердими адсорбентами	291
7.3.3 Рівняння Фрейндліха	292
7.3.4 Ізотерма Лангмюра	293

ДОДАТКИ	296
Додаток А Основні фізичні сталі.....	296
Додаток Б Значення газової сталої R в різних одиницях	297
Додаток В Переведення деяких одиниць в одиниці СІ	297
Додаток Г Множники та приставки для утворення десяткових кратних та дольових одиниць	297
Додаток Д Терміни, позначення	298
ЛІТЕРАТУРА	305
ЗМІСТ	306